Über N-Substituierte 3-Aminothiophen-carbonsäuren-(2)

---

von

Klaus Pöhlmann

aus Bamberg

1964

1964 # 160

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538102_0065

Über N-Substituierte 3-Aminothiophen-carbonsäuren-(2)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
K l a u s P ö h l m a n n
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1964
Dekan: Universitätsprofessor Dr. T. Ernst
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Hans Fießelmann,
danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit
und die rege Unterstützung, die er ihr zukommen ließ.

Inhaltsübersicht

	Seite
Zusammenfassung	1
Theoretischer Teil	2
A) Umsetzung des 2-Carbomethoxy-4-methyl-thiophanon-(3) mit substituierten Anilinen und Mercaptoverbindungen	2
I. Reaktion mit substituierten Anilinen	2
Allgemeines	2
1. Reaktion mit Chloranilinen	3
Tabelle 1	7
2. Reaktion mit Methylanilinen	8
Tabelle 2	9
II. Reaktion mit aromatischen Mercapto-verbindungen	10
Allgemeines	10
1. Reaktion mit Thiophenol	12
2. Reaktion mit Benzylmercaptan	15
Tabelle 3	18
B) Umaminierungsreaktionen zwischen Amino-dihydrothiophen-carbonsäureestern und Amino-hydrochloriden unter Abspaltung von Ammonium-chlorid	19
III. Umsetzung des 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophens mit	19
1. Anilinhydrochlorid	20
Tabelle 4	24
2. Hydrochloriden von Alkoxyanilinen	25
Tabelle 5a	27
Tabelle 5b	28
3. Benzylaminhydrochlorid	29
Tabelle 6	30
4. ß-Naphthylaminhydrochlorid	31
Tabelle 7	34

	Seite
5. Hydrochloriden von Nitranilinen	34
Tabelle 8	37
IV. Umsetzung des 2-Carbomethoxy-3-amino-4,5-dihydrothiophens mit	38
1. Anthranilsäuremethylester-hydrochlorid	38
Tabelle 9	40
2. 2-Carbomethoxy-3-aminothiophen-hydrochlorid	40
Tabelle 10	43
C) V. Reaktion des 2-Carbomethoxy-thiophanons-(3) mit Anilin bei 190°	44
Experimenteller Teil	46
Carbomethoxy-methyl-ß-carbomethoxypropylsulfid	46
4-Methyl-2-carbomethoxy-thiophanon-(3) (II)	46
2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (III)	47
2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methylthiophen (IV)	47
2-Carbomethoxy-3-(4'-chloranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (V)	48
2-Carbomethoxy-3-(4'-chloranilino)-4-methyl-thiophen (VI)	49
2-Carboxy-3-(4'-chloranilino)-4-methyl-thiophen (VII)	49
3-Methyl-7-chlor-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (VIII)	50
2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (IX)	51
2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methylthiophen (X)	52
2-Carboxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-thiophen (XI)	52
3-Methyl-6,7-dichlor-4H-thieno(3,2-b)-chinolon-(9) (XII)	53
2-Carbomethoxy-3-(2'-methylanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XIII)	53
2-Carbomethoxy-3-(2'-methylanilino)-4-methyl-thiophen (XIV)	54

	Seite
2-Carboxy-3-(2'-methylanilino)-4-methyl-thiophen (XV)	55
3,5-Dimethyl-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XVI)	55
2-Carbomethoxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XVII)	56
2-Carbomethoxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methylthiophen (XVIII)	56
2-Carboxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methyl-thiophen (XIX)	57
3,5,7-Trimethyl-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XX)	58
2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXI)	58
2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-thiophen (XXII)	59
2-Carboxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-thiophen (XXIII)	59
3-Methyl-thieno(3,2-b)(1)benzothiopyranon-(9) (XXIV)	60
2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXV)	61
2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-thiophen (XXVI)	61
2-Carboxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-thiophen (XXVII)	62
3-Methyl-thieno(3,2-c)(2)-5H-benzthiepinon-(10) (XXVIII)	62
2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX)	63
2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXX)	64
3-Anilino-4-methylthiophen (XXXI)	64
3-Anilino-4-methylthiophen-hydrochlorid (XXXII)	65
3-Methyl-thieno(2,3-c)benzo(f)-4H-9,10,4-diazepin (XXXIII)	65
3-Methyl-thieno(2,3-b)-4H-9,4-benzothiazin (XXXIV)	66
2-Carbomethoxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXXV)	67
2-Carbomethoxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XXXVI)	67

	Seite
2-Carboxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XXXVII)	68
2-Carbomethoxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXXVIII)	68
2-Carbomethoxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methyl-thiophen (IXL)	69
2-Carboxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XL)	70
2-Carbomethoxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLI)	70
2-Carbomethoxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLII)	71
2-Carboxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLIII)	71
2-Carbomethoxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLIV)	72
2-Carbomethoxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLV)	72
2-Carboxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLVI)	73
3-Methyl-6-äthoxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XLVII)	73
2-Carbomethoxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLVIII)	74
2-Carbomethoxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (IL)	74
2-Carboxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (L)	75
3-Methyl-6-methoxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LI)	76
2-Carbomethoxy-3-(benzylamino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LII)	76
2-Carbomethoxy-3-(benzylamino)-4-methyl-thiophen (LIII)	77
2-Carboxy-3-(benzylamino)-4-methylthiophen (LIV)	77
2-Carbomethoxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LV)	78
2-Carbomethoxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methyl-thiophen (LVI)	78
2-Carboxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methyl-thiophen (LVII)	79

Seite

3-Methyl-4H-thieno(2,3-b)benzo(f)chinolon-(11) (LVIII) 79

2-Carbomethoxy-3-(4'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LIX) 80

2-Carbomethoxy-3-(4'-nitranilino)-4-methylthiophen (LX) 80

2-Carboxy-3-(4'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXI) 81

3-Methyl-7-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXII) 82

2-Carbomethoxy-3-(2'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LXIII) 82

2-Carbomethoxy-3-(2'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXIV) 83

2-Carboxy-3-(2'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXV) 83

3-Methyl-5-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXVI) 84

2-Carbomethoxy-3-(3'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LXVII) 84

2-Carbomethoxy-3-(3'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXVIII) 85

2-Carboxy-3-(3'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXIX) 85

3-Methyl-6-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXX) 86

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-4,5-dihydrothiophen (LXXI) 86

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-thiophen (LXXII) 87

2-Carboxy-3-(2'-carboxy-anilino)-thiophen (LXXIII) 87

2-Carboxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXXIV) 88

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-3'-thienylamin)-4,5-dihydrothiophen (LXXV) 88

2,2'-Dicarbomethoxy-3,3'-dithienylamin (LXXVI) 89

2-Carbomethoxy-2'-carboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVII) 89

2,2'-Dicarboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVIII) 90

	Seite
5-Carbomethoxy-4H-dithieno(3,2-b:3',4'-e)-pyridon-(8) (LXXIX)	91
Thiophanon-(3)-carbonsäure-(2)-anilid (LXXX)	91
2-Carbomethoxy-3-anilino-4,5-dihydro-thiophen (LXXXI)	92
3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-anilid (LXXXII)	93
Literaturverzeichnis	94

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst Umsetzungen eines cyclischen ß-Ketosäureesters, des 4-Methyl-thiophanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylesters mit substituierten Anilinen und Mercaptoverbindungen beschrieben. Die jeweils durch Wasserabspaltung erhaltenen Enamine und Thioäther wurden mit Chloranil zu den entsprechend substituierten Thiophenen dehydriert. Die Methylester wurden in allen Fällen mit Natronlauge zu den Säuren verseift. Durch Ringschluß entstanden dann aus den Anilinoverbindungen substituierte 4H-Thieno(3,2-b)chinolone-(9) und aus den Mercaptoverbindungen ein Thieno-(3,2-b)(1)benzothiopyranon-(9) und ein Thieno(3,2-c)-(2)-5H-benzothiepinon-(10).

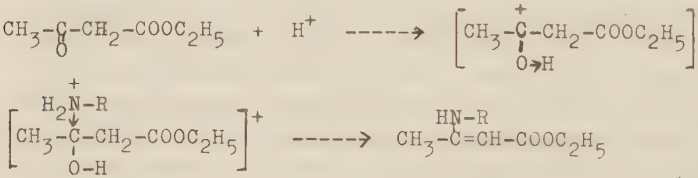
Im weiteren Verlauf der Arbeit gelang es uns durch Abspaltung von Ammoniumchlorid, in Form einer Umaminierung, zwischen substituierten 3-Amino-4,5-dihydrothiophenen und den Hydrochloriden substituierter aromatischer Amine die gewünschten sekundären Amine darzustellen. Dabei konnten wir auch Nitraniline zur Umsetzung bringen, was uns im ersten Teil der vorliegenden Arbeit nicht gelungen war. Die so erhaltenen Enamine wurden wieder mit Chloranil zu den entsprechend substituierten Thiophenen dehydriert, und die daraus durch Verseifung des Methylesters erhaltenen freien Säuren ringgeschlossen.

Im letzten Teil der Arbeit untersuchten wir das Verhalten des 2-Carbomethoxy-thiophanons-(3) mit Anilin bei etwa 190°. Dabei konnten wir feststellen, daß hier, wie erwartet, in erster Linie die Carbomethoxy-Gruppe unter Bildung eines Carbonsäure-anilids reagiert, und nicht, wie im ersten Teil beschrieben, die Ketogruppe unter Wasserabspaltung.

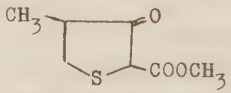
Theoretischer Teil

I. Reaktionen des 2-Carbomethoxy-4-methyl-thiophanon-(3) mit substituierten Anilinen.

ß-Ketosäureester vom Typ des Acetessigesters setzen sich mit Anilin und substituierten Anilinen zu ß-Anilino-α,ß-ungesättigten Karbonestern um[1]. Diese Reaktion wird durch geringe Mengen Salzsäure katalytisch beschleunigt[2], ein Hinweis darauf, daß diese Kondensation über ein polarisiertes Hydroxycarbenium-Kation verläuft:



Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es zunächst einen cyclischen ß-Ketosäureester, nämlich den 4-Methyl-thiophanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester II

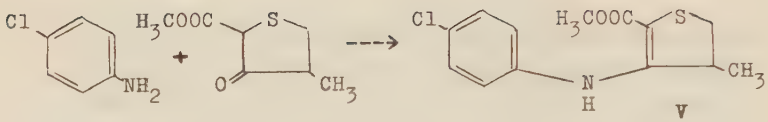


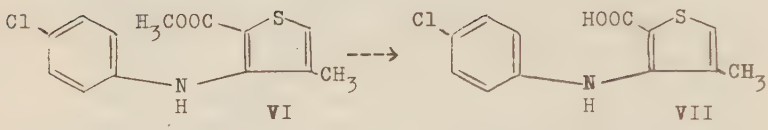
mit substituierten Anilinen in ähnlicher Weise umzusetzen. Dabei konnten die von S.COFFEY, I.K.THOMSON

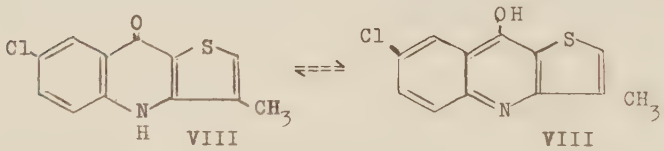
und F.J.WILSON[2] gemachten Erfahrungen bis auf eine Ausnahme bestätigt werden. So gelang es uns ebenfalls nicht, trotz Versuche mit verschiedenen Katalysatoren o-, m-, oder p-Nitranilin zur Reaktion zu bringen. Nur in einem Punkt wichen unsere Erfahrungen von denen der Autoren[2] ab. Ihnen gelang es den Acetessigester mit p-Anisidin und p-Phenetidin umzusetzen. Dies ist uns mit dem Thiophanon-carbonsäureester II trotz Variation der Bedingungen, insbesondere der Temperatur und der Katalysatoren nicht gelungen.

1.) Reaktion mit Chloranilinen

Der an unserem Institut von H.FIESSELMANN und H.SCHÄDLER[3] dargestellte Thiophanoncarbonsäureester II wurde mit den äquimolaren Mengen p-Chloranilin bzw. 3,4-Dichloranilin umgesetzt. Dabei kamen uns die von H.FIESSELMANN und U.TERGAU[4] gemachten Erfahrungen mit unsubstituiertem Anilin zugute. Die beiden Komponenten wurden zusammen mit der katalytischen Menge Eisessig 8 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Für unsubstituiertes Anilin genügen bereits 4-5 Stunden. Das Wasser wurde anschließend mit Benzol oder Toluol azeotrop abdestilliert. Die Enamine hinterblieben als gelbe bis braune Öle, die durch Anreiben mit Methanol leicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tabelle 1, Seite 7.
Die von uns angestrebte und durchgeführte Reaktionsfolge zeigt das folgende Schema mit p-Chloranilin:





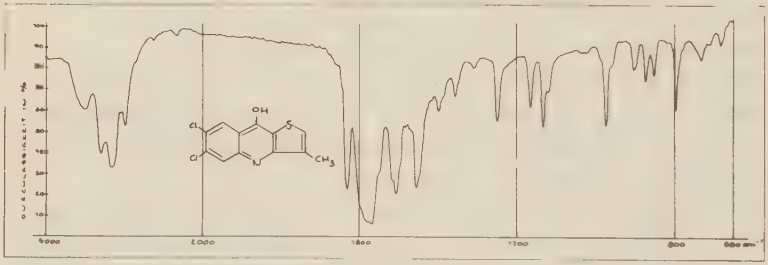


Zur Darstellung der nächsten Stufe wurden die Dihydroverbindungen mit Chloranil[5] dehydriert, nachdem mit Schwefel von U.TERGAU[4] nicht die besten Erfahrungen gemacht wurden. Zur Aufarbeitung stand dort meist nur ein teeriges, mit Schwefel und Ausgangssubstanz verunreinigtes Öl zur Verfügung, welches nur sehr schwer zu reinigen war. Hingegen verlief die Dehydrierung des von H.FIESSELMANN und U.TERGAU[4] dargestellten 2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (III) mit Chloranil zum 2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methylthiophen (IV) äußerst glatt. Auch die Ausbeute ließ sich von 52,5 % auf 68 % erhöhen. Dabei wurde wie folgt verfahren:

Äquimolare Mengen III und Chloranil wurden in Xylol 4 Stunden zu mäßigem Sieden erhitzt, wobei sich die wesentlich niedere Reaktionstemperatur (Schwefel 220°, Chloranil 150°) als sehr praktisch erwies. Die erkaltete

mit Äther verdünnte, abfiltrierte Lösung mit natriumdithionithaltiger Natronlauge gewaschen, getrocknet und die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand konnte aus Methanol kristallin erhalten werden.
Bei der Dehydrierung geht das Chloranil in das 2,3,5,6-Tetrachlorhydrochinon über, welches leicht mit der Natronlauge herausgewaschen werden kann. Das Natriumdithionit dient dazu, nicht umgesetztes Chloranil zum entsprechenden Hydrochinon zu reduzieren.
Auf diese Weise wurden der 3-Anilino-(IV), 3-(4'-Chloranilino)-(VI) und der 3-(3',4'-Dichloranilino)-4-methylthiophencarbonsäure-(2)-methylester (X) in Ausbeuten zwischen 51 % und 68 % erhalten.
Die freien Carbonsäuren wurden durch Verseifen der oben erhaltenen Methylester VI und X mit Natronlauge erhalten. Hierbei wurde so lange mit Natronlauge erhitzt, bis alles in Lösung war. Beim Abfiltrieren von den geringen Verunreinigungen fiel meist sofort das Natriumsalz aus, welches durch Zugabe von weiterem Wasser in Lösung gebracht wurde. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit Eisessig fiel die Säure als flockiger Niederschlag aus.
Die entsprechenden Konstanten sind in der Tabelle 1, Seite 7 zusammengefaßt.
Die Endprodukte, die substituierten Thieno-(3,2-b)-chinolone-(9) VIII und XII wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure[6] oder Polyphosphorsäure[7] erhalten. Dabei wurde im ersteren Fall nie über 100° erhitzt, mit der $(H_3PO_4)_n$ hingegen bis etwa 20° unter dem Schmelzpunkt der Ausgangsverbindung. Nach beendeter Reaktion wurde auf zerstoßenes Eis gegossen und der ausgefallene, flockige Niederschlag mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert.

Keines der Ringschlußprodukte reagierte mit Ketonreagenzien wie Hydroxylamin, Semicarbazid oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das analog gebaute Acridon ebenfalls kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon liefert.
Das IR-Spektrum des 3-Methyl-4H-6,7-dichlor-thieno-(3,2-b)chinolon-(9) XII zeigt nun auch, daß keine



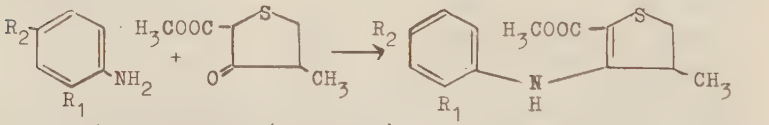
Ketonbande, hingegen aber deutlich die Hydroxylbande bei 3200 cm^{-1} auftritt, so daß XII in der isomeren Hydroxylform vorliegt.

Tabelle 1

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp.
2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen	III	72%	142°/ 0,03mm
2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methylthiophen	IV	68%	84°
2-Carbomethoxy-3-(4'-chlor-anilino)-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen	V	78%	90-92°
2-Carbomethoxy-3-(4'-chlor-anilino)-4-methylthiophen	VI	58%	106-108°
2-Carboxy-3-(4'-chloranilino)-4-methylthiophen	VII	62%	130-135°
3-Methyl-4H-7-chlor-thieno-(3,2-b)chinolon-(9)	VIII	41%	üb. 300°
2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen	IX	82%	100°
2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-thiophen	X	51%	102°
2-Carboxy-3-(3',4'-dichlor-anilino)-4-methylthiophen	XI	50%	147-151°
3-Methyl-4H-6,7-dichlor-thieno-(3,2-b)chinolon-(9)	XII	64%	üb. 300°

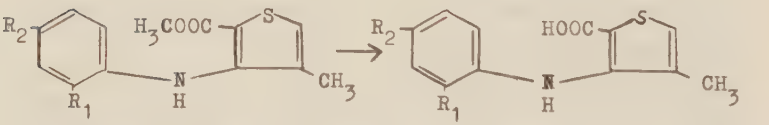
2. Reaktion mit Methylanilinen

Als Reaktionspartner für den 4-Methyl-thiophanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester (II) wurden in diesem Falle o-Toluidin und 2,4-Dimethylanilin verwandt. Die Reaktionsfolge ist die gleiche wie im Kapitel 1. Die Enamine wurden durch 6-8 stündiges Erhitzen der äquimolaren Mengen am Wasserbad erhalten. Die Dehydrierung erfolgte wiederum mit Chloranil, die Verseifung zur freien Säure mit Natronlauge. Der Ringschluß zu den substituierten Thieno(3,2-b)chinolonen-(9) gelang hier wiederum mit konzentrierter Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure. Die entsprechenden Konstanten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 2, Seite 9 zusammengefaßt.



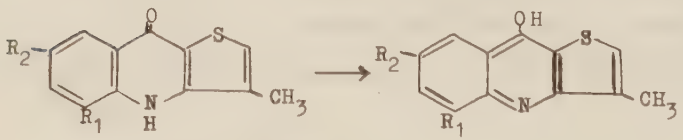
$R_1=CH_3$, $R_2=H$ (o-Tolui.)
$R_1=R_2=CH_3$ (2,4-Dimeth.)

$R_1=CH_3$, $R_2=H$ (XIII)
$R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$ (XVII)



$R_1=CH_3$, $R_2=H$ (XIV)
$R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$ (XVIII)

$R_1=CH_3$, $R_2=H$ (XV)
$R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$ (XIX)



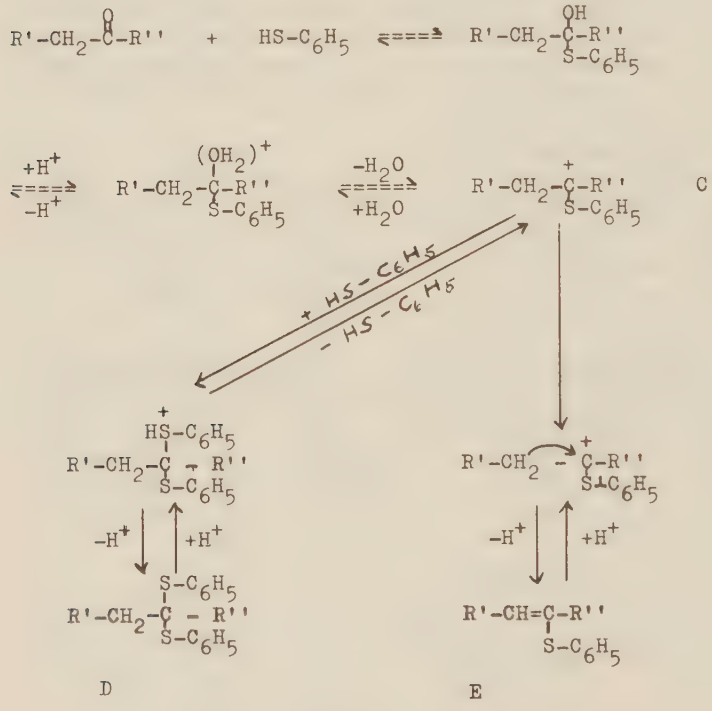
$R_1=CH_3$, $R_2=H$ (XVI)
$R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$ (XX)

Tabelle 2

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp.
2-Carbomethoxy-3-(2'-methyl-anilino)-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen	XIII	87%	71°
2-Carbomethoxy-3-(2'-methyl-anilino)-4-methylthiophen	XIV	56%	76-78°
2-Carboxy-3-(2'-methyl-anilino)-4-methylthiophen	XV	65%	137-140°
3,5-Dimethyl-4H-thieno-(3,2-b)chinolon-(9)	XVI	48%	üb.300°
2-Carbomethoxy-3-(2',4'-di methylanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen	XVII	75%	96°
2-Carbomethoxy-3-(2',4'-di-methylanilino)-4-methyl-thiophen	XVIII	54%	46°
2-Carboxy-3-(2',4'-dimethyl-anilino)-4-methylthiophen	XIX	77%	149-153°
3,5,7-Trimethyl-4H-thieno-(3,2-b)chinolon-(9)	XX	43%	260°

II. Reaktionen des 2-Carbomethoxy-4-methylthiophanon-(3) mit aromatischen Mercaptoverbindungen.

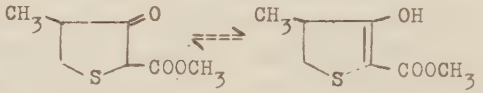
Im Jahre 1954 veröffentlichten E.CAMPAIGNE und J.R.LEAL[8] Untersuchungen über die Reaktion des Thiophenols mit einer Reihe von Ketonen und ß-Ketosäureestern. Sie beobachteten dabei die Bildung von Mercaptolen, aber auch die ungesättigter Sulfide. Die Autoren formulieren den Reaktionsmechanismus wie folgt:



Nach Ansicht der beiden Autoren ist der Reaktionsverlauf bis zu Carbonium-Ion C in beiden Fällen der gleiche. Den weiteren Gang der Umsetzung sollen zwei Faktoren bestimmen, von denen der eine sterischer und der andere elektronischer Natur ist, wobei der letztere überwiegt. Wenn das C-Atom an dem bereits eine Thiogruppe sitzt (Formel C), eine sterische Hinderung aufweist, und R' ein Elektronendonator ist, dann kommt es zur Bildung eines ungesättigten Sulfides E, weil hier das Carbonium-Ion C leichter durch eine Elektronenverschiebung zu stabilisieren ist, als durch Anlagerung eines zweiten Moles Mercaptan. Ist R' jedoch eine elektronenanziehende Gruppe, so ist die Anlagerung von weiterem Mercaptan- besonders beim Fehlen einer sterischen Hinderung- gegenüber der Elektronenverschiebung begünstigt und es kommt zur Mercaptolbildung des Types D. Es handelt sich also um zwei Konkurrenzreaktionen und das tatsächliche Ereignis hängt von einer Art Gleichgewicht zwischen sterischem und elektronischem Faktor ab. Je nach Lage des Gleichgewichtes erhält man Mercaptole oder ungesättigte Sulfide.

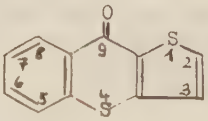
1. Reaktion mit Thiophenol

In der vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung von Thiophenol mit 4-Methyl-2-carbomethoxy-thiophanon-(3), einem cyclischen ß-Ketosäureester näher untersucht.



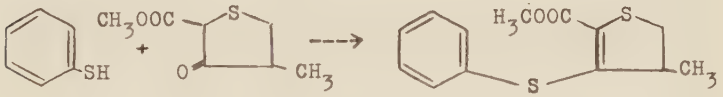
II

Hier war entweder ein Mercaptol oder ein ungesättigtes Sulfid zu erwarten. Die Verbrennung zeigte jedoch, daß nur das letztere entstanden war. In diesem Fall überwiegt also der sterische Effekt und R', hier die benachbarte CH-Gruppe, fungiert als Elektronendonator. Das Endprodukt der angestrebten Reaktionsfolge, die weiter unten näher erläutert wird, kann man als ein Thioxanthonsystem auffassen, dessen einer Benzolring durch einen Thiophenring ersetzt ist.
Der Grundkörper:



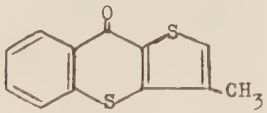
das Thieno(3,2-b)(1)benzo-thiopyranon-(9) war schon von W.STEINKOPF und H.SCHMITT[9], ausgehend von 3-Jodthiophen und Thiosalicylsäure dargestellt worden. Als Zwischenstufe isolierten sie die Thienyl-3-phenylsulfid-o-carbonsäure. Dieselbe wurde 10 Minuten mit konzentrierter Schwefelsäure bei 90° behandelt. Der beim Aufgießen auf Eis ausfallende Niederschlag wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die bei 161° schmelzenden gelblichen Nadeln bezeichneten sie als Thieno-ß,α-thiochromon. Nach dem Ring-Index muß sie aber als Thieno(3,2-b)(1)benzo-thiopyranon-(9) bezeichnet werden.

Dies ist die von uns angestrebte und durchgeführte Reaktionsfolge, wobei wir von dem leicht zugänglichen 2-Carbomethoxy-4-methylthiophanon-(3) und Thiophenol ausgingen:



XXI

XXII XXIII



XXIV

Der erste Schritt zur Synthese des gewünschten Thienobenzothiopyranons XXIV war die Darstellung des 2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophens (XXI). An unserem Institut war schon von H.FIESSELMANN und F.THOMA[10] die Umsetzung von HS-haltigen Verbindungen mit Ketonen und ß-Ketosäureestern usw. untersucht worden. In Anlehnung daran wurde für die erste Stufe wie folgt verfahren:
Die beiden Ausgangsverbindungen wurden in absolutem Methanol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach 2-3 Tagen wurde das Lösungsmittel und restliches Chlorwasserstoffgas abgezogen. Das verblei-

bende gelbe Öl wurde durch kräftiges Anreiben mit Methanol beim Abschrecken sofort fest. Die in 81 %iger Ausbeute erhaltene farblose, körnig-kristalline Substanz zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen Schmp. von 45°.

Das entsprechende Thiophenderivat XXII wurde durch Dehydrierung mit Chloranil in siedendem Xylol erhalten. Das Produkt wurde sofort nach Abziehen der Lösungsmittel fest. Die Ausbeute betrug 61 %. Die gut löslichen Nadeln schmolzen, nach dem Umkristallisieren aus Methanol, bei 102°.

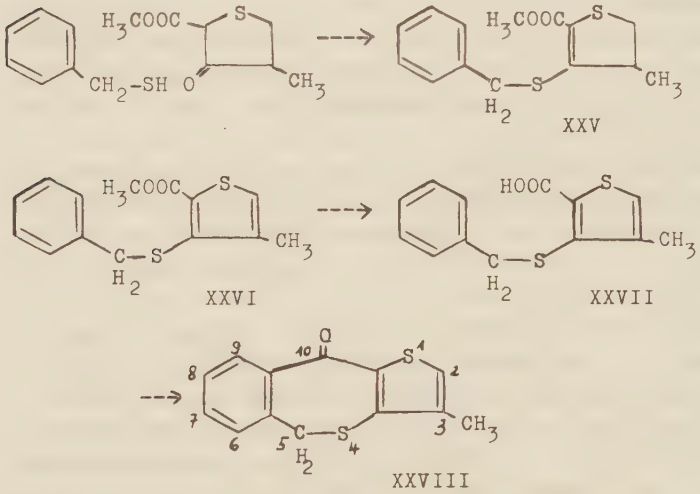
Das 2-Carboxy-3-(phenylmercapto)-4-methylthiophen (XXIII) wurde durch anschließende Verseifung mit 30 %iger Natronlauge erhalten. Aus Methanol umkristallisiert schmolzen die farblosen Blättchen, nach vorherigem Erweichen bei 108°, bei 115°, ohne daß eine Decarboxylierung zu beobachten war.

Das 3-Methyl-thieno(3,2-b)(1)benzo-thiopyranon-(9) (XXIV) konnte aus XXIII durch Ringschluß mit Polyphosphorsäure nicht erhalten werden. Das Ergebnis war hier ein schwarzbraunes teeriges Öl. Hingegen erhielten wir mit wasserfreier Flußsäure nach zwei Tagen eine graue kristalline Substanz. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhielten wir farblose, feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 123° in 62 %iger Ausbeute.

Die entsprechenden Konstanten der Verbindungen sind nochmals in der Tabelle 3, Seite 18 zusammengefaßt.

2. Reaktion mit Benzylmercaptan

Auf dem gleichen Wege gelang uns mit Benzylmercaptan die Synthese einer Verbindung die als Mittelring einen S-haltigen Siebenring aufweist.
Die angestrebte und durchgeführte Reaktionsfolge sieht dann wie folgt aus:



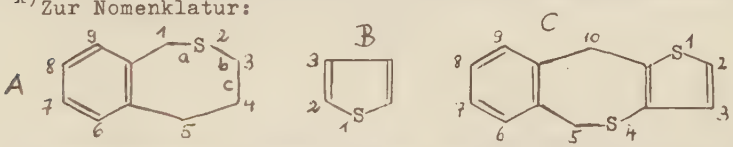
Der erste Schritt zur Darstellung des 3-Methyl-thieno-(3,2-c)(2)-5H-benzthiepinon-(10) (XXVIII) war die Synthese des 2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophens (XXV), welche auf die gleiche Weise gelang wie beim 2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXI). Die beiden reinen Ausgangsverbindungen wurden in absolutem Alkohol (Me-

thanol) gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, und die hellrote Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Während dieser Zeit trat Farbvertiefung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein rotbraunes Öl, welches durch Anreiben mit Methanol und Abschrecken in Aceton-Trockeneis nicht kristallin zu erhalten war. Zu diesem Zweck wurde deshalb eine kleine Menge in absolutem Methanol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule (Woelm-neutral, Aktivitätsstufe I) geschickt. Beim Einengen erhielt man die Substanz in Form farbloser Stäbchen vom Schmp. 95°. Das Öl selbst wurde ohne weitere Reinigung anschliessend in Xylol mit Chloranil dehydriert. Schon beim Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand fest. Das leicht zu handhabende 2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methylthiophen (XXVI) konnte aus Methanol umkristallisiert werden. Die feinen verfilzten Nadeln, die in einer Ausbeute von 75 % anfielen, hatten einen Schmp. von 45°.

Die freie Säure XXVII wurde aus der obigen Verbindung durch Verseifung mit Natronlauge erhalten. Das schwerlösliche Na-Salz der Säure fiel dabei aus und wurde durch Zugabe von viel Wasser oder verdünnter Natronlauge wieder in Lösung gebracht. Nach dem Abfiltrieren von den geringen Verunreinigungen wurde das Filtrat noch in der Hitze mit Eisessig weitgehend neutralisiert (pH 8-9) und dann mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise, unter kräftigem Rühren und Kühlen, angesäuert. Der dabei in dicken, grauen Flocken ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt. Die gut lösliche Verbindung ließ sich aus Methanol umkristallisieren. Dabei erhielt man farblose Kristalle, die bei 105° zu erweichen begannen, und ohne Zersetzung unscharf bei 109-112° schmolzen. Ausbeute 79 % der Theorie.

Das 3-Methyl-thieno(3,2-c)(2)-5H-benzthiepinon-(10)[x] (XXVIII) wurde nun durch Erhitzen von XXVII mit

x) Zur Nomenklatur:



Der Grundkörper A wird im Ring-Index als 2-Benzthiepin bezeichnet. Die Seite 1,2 wird gleichzeitig als a-Seite, die Seite 2,3 als b-Seite usw. bezeichnet. In unserem Fall ist nun an die c-Seite gegenläufig ein Thiophenring B mit seiner 2,3-Seite ankondensiert. Daher rührt die Bezeichnung: (3,2-c) her. Für das Thieno(3,2-c)(2)-benzthiepin C gilt dann die oben angeführte Bezifferung.

Polyphosphorsäure auf dem Wasserbad erhalten. Dazu wurde die ölige rotbraune Reaktionsmasse auf zerstossenes Eis gegosse. Wider Erwarten erhielt man trotz kräftigem Rühren und Reiben keinen festen Niederschlag. Am Boden blieb ein rotes Öl zurück, welches in viel Alkohol oder Aceton gut löslich war, beim Einengen und Abkühlen aber nicht kristallin ausfiel. Aus diesem Grund wurde die methanolische Lösung durch eine kleine Aluminiumoxyd-Säule (Woelm-neutral, Aktivitätsstufe I) geschickt. Das Methanol ließ man verdunsten. Nach 2 Tagen hatte sich das daraus resultierende Öl mit Kristallen durchsetzt, welche abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Man erhielt einige Milligramm orangefarbene, blättchenförmige Kristalle, die nach vorherigem Erweichen zwischen 128-132° schmolzen. Ein Versuch, diese Substanz durch Ringschluß mit Flußsäure oder konzentrierter Schwefelsäure zu erhalten, scheiterte. Die Substanz selbst erwies sich als ziemlich schwerlöslich,

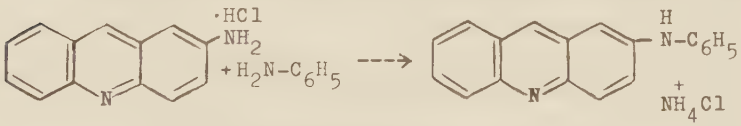
und löste sich einigermaßen gut nur in Aceton, siedenden Alkoholen und Dimethylformamid. Die dargestellten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

Name:	lfd. Nr:	Ausb.	Schmp.
2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen	XXI	81 %	45°
2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methylthiophen	XXII	61 %	102°
2-Carboxy-3-(phenylmercapto)-4-methylthiophen	XXIII	80 %	108-115°
3-Methyl-thieno(3,2-b)(1)-benzothiopyranon-(9)	XXIV	62 %	123°
2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen	XXV	93 %	95°
2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methylthiophen	XXVI	75 %	45°
2-Carboxy-3-(benzylmercapto)-4-methylthiophen	XXVII	79 %	109-112°
3-Methyl-thieno(3,2-c)(2)-5H-benzthiepinon-(10)	XXVIII	unter 10 %	128-132°

III. Umaminierungsreaktionen zwischen den 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX) und Hydrochloriden von Aminen unter Abspaltung von Ammoniumchlorid.

Im 3. Teil der vorliegenden Arbeit versuchten wir auf andere Weise mit Alkoxy- und Nitranilinen die gewünschten sekundären Amine zu erhalten, nachdem uns dies durch Umsetzung zwischen dem 2-Carbomethoxy-4-methyl-thiophanon-(3) (II) und den entsprechenden Aminen nicht gelungen war. 1943 konnten A.ALBERT und B.RITCHIE[11] ein Phenyl-aminoacridin aus Aminoacridin-hydrochlorid und Anilin durch Erhitzen ohne Lösungsmittel darstellen:

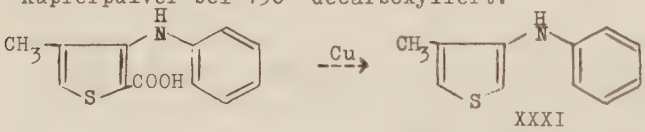


Diese Umsetzung gehört zu den sogenannten Umaminierungsreaktionen[12] die, je nach Ausgangsverbindung, unter Abspaltung von Ammoniak, Ammoniumsalzen oder Aminen erfolgen können. Die oben angeführte Reaktion der Autoren A.ALBERT und B.RITCHIE[11] wird auch als Aminphenylierung bezeichnet. Nachdem wir als Reaktionspartner des Enamins XXIX jeweils das Hydrochlorid eines Amins verwendeten, gingen unsere Bestrebungen dahin, unter Abspaltung von Ammoniumchlorid eine Umaminierung zu einem sekundären Amin zu erzielen. Da aber unsere Amino-dihydro-thiophencarbonsäureester bei den hohen Temperaturen (200°) verharzten, wurde die Reaktion von uns in einem Lösungsmittel, nämlich Isopropanol, durchgeführt. Wie wir feststellten, verläuft beim Siedepunkt dieses Alkohols die Reaktion genügend schnell und mit guten Ausbeuten ab.

1. Reaktion mit Anilinhydrochlorid

Das 2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXX) erhielten wir durch 3-stündiges Erhitzen von äquimolaren Mengen 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX) und Anilinhydrochlorid in absolutem Isopropanol. Nach einer halben Stunde bereits begann sich Ammoniumchlorid abzuscheiden. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, welches durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde. Bei 140°/0,25 mm erhielten wir eine gelbe, geruchlose Flüssigkeit, deren Verbrennungswerte mit der von U.TERGAU[4] dargestellten Verbindung einwandfrei übereinstimmten. Die Substanz wurde mit Chloranil zu IV dehydriert und wie bei U.TERGAU[4] mit verdünnter Natronlauge zum 2-Carboxy-3-anilino-4-methylthiophen verseift.

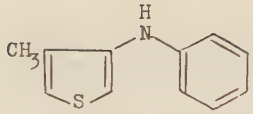
Die freie Säure wurde von uns mit einer Spatelspitze Kupferpulver bei 150° decarboxyliert:



XXXI

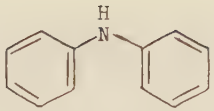
Der Versuch, aus dem Reaktionsgemisch das gewünschte 3-Anilino-4-methylthiophen (XXXI) herauszusublimieren, schlug fehl. Hingegen erhielten wir unter Stickstoff bei 108°/0,08 mm eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sie war unbeständig und färbte sich nach längerem Stehen dunkelrot.

Vergleicht man die Summen- und Strukturformeln der Verbindung XXXI und des Diphenylamins:



$C_5H_5S-NH-C_6H_5$

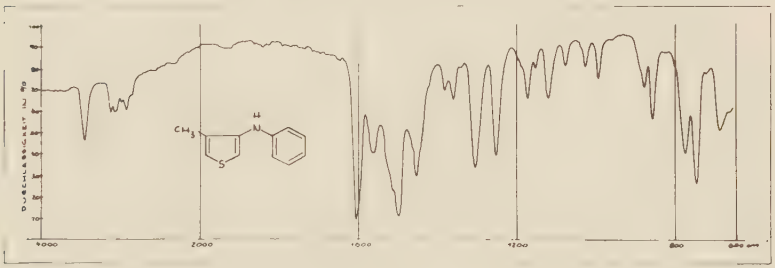
XXXI

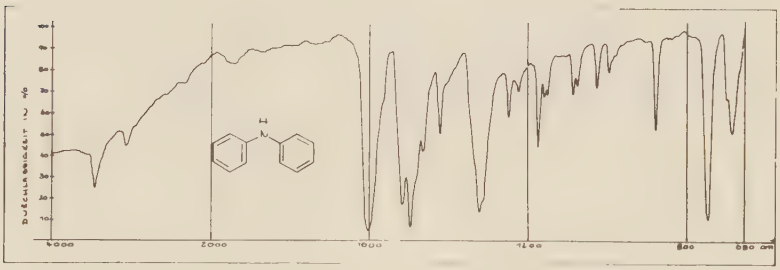


$C_6H_5-NH-C_6H_5$

Diphenylamin

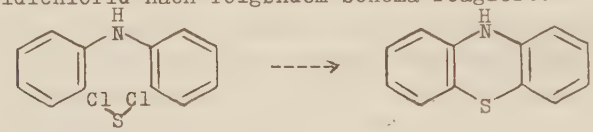
so fällt die große Ähnlichkeit auf. Diese zeigt sich nicht nur in den folgenden Spektren:





sondern auch in den chemischen Eigenschaften. Durch Lösen in absolutem Äther und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas konnte die Verbindung XXXI fast quantitativ in das beständige Hydrochlorid XXXII überführt werden. Die gleiche Reaktion gibt das Diphenylamin.

Die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure/Salpetersäure verlief mit dem 3-Anilino-4-methylthiophen (XXXI) ebenfalls positiv. Mit geringsten Spuren trat sofort eine intensive Blaufärbung ein.
E.HOLZMANN[13] fand, daß Diphenylamin, in absolutem Benzol gelöst, mit einer benzolischen Lösung von Schwefeldichlorid nach folgendem Schema reagiert:

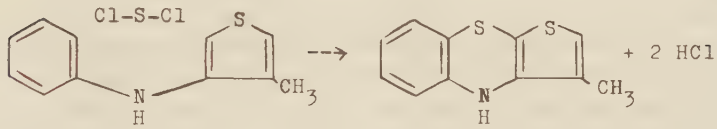


Das dabei entstandene Reaktionsprodukt nannte er Thiodiphenylamin. Nach der neueren Nomenklatur (Ring-Index) ist der Name dafür Phenothiazin.
Bei unserem Versuch lösten wir das 3-Anilino-4-methylthiophen (XXXI) in absolutem Benzol und fügten unter kräftigem Rühren und Kühlen die äquimolare Menge Schwefeldichlorid in Benzol zu. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der ausgefallene braune Niederschlag abfiltriert und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Leider war die Verbindung durch Umkristallisieren nicht zu reinigen.
Durch Umfällen aus Pyridin/Methanol konnten wir schließlich das 3-Methyl-thieno(2,3-b)-4H-9,4-benzothiazin[x)]

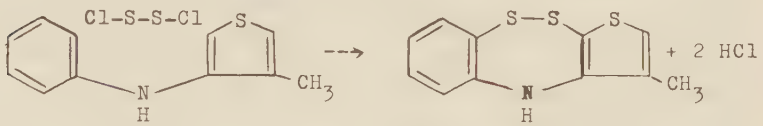
Zur Nomenklatur[x)]

Der Grundkörper A erhält im Ring-Index die Bezeichnung 4H-1,4-Benzothiazin. An die b-Seite dieses Körpers ist nun ein Thiophenring mit seiner 2,3-Seite ankondensiert. Daher die Bezeichnung und Bezifferung des Körpers C als Thieno(2,3-b)-4H-9,4-benzothiazin.

(XXXIV) in Form eines Kristallpulvers erhalten.

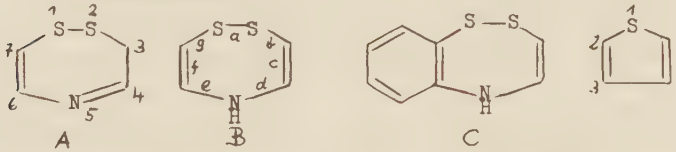


Die in etwa 10 %iger Ausbeute erhaltene Substanz beginnt sich ab 250° zu verfärben und zu verharzen. Analog der obigen Reaktion mit Schwefeldichlorid versuchten wir nun das 4-Methyl-3-anilinothiophen (XXXI) mit Dischwefeldichlorid umzusetzen:



Hier erhielten wir ebenfalls einen dunkelbraunen Niederschlag, der durch Umkristallisieren nicht zu reinigen war. Durch wiederholtes Umfällen aus Pyridin/Methanol erhielten wir in etwa 8 %iger Ausbeute das 3-Methyl-thieno(2,3-c)benzo(f)-4H-9,10,4-dithiazepin[x)]

x) Zur Nomenklatur:



Nachdem der obenstehende Körper A im Ring-Index als 3H-1,2,5-Dithiazepin bezeichnet wird, trifft für den für uns in Frage kommenden Grundkörper B die Bezeichnung 5H-1,2,5-Dithiazepin zu. An die f-Seite ist ein Benzolring ankondensiert, so daß für diesen Körper C die Bezeichnung Benzo(f)-5H-1,2,5-Dithiazepin lautet. In unserem Fall ist an die c-Seite des Körpers B

noch zusätzlich ein Thiophenring mit seiner 2,3-Seite ankondensiert. Daher die Bezeichnung Thieno(2,3-c)-benzo(f)-4H-9,10,4-dithiazepin.

(XXXIII) in Form eines orangegelben Kristallpulvers, welches sich bei 214° zersetzte. Die dargestellten Verbindungen sind nochmals in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

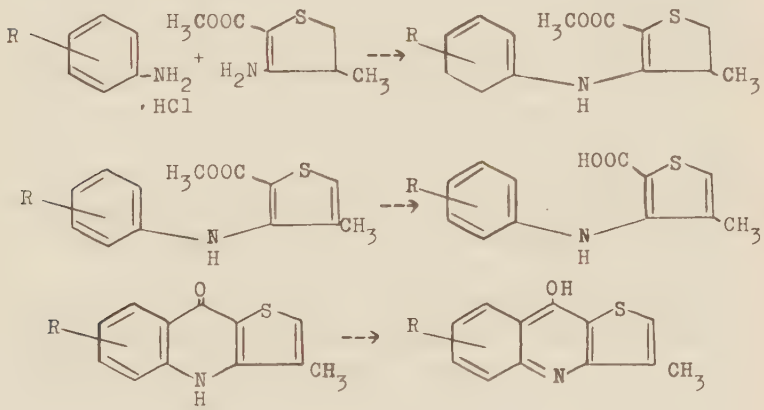
Tabelle 4

Name:	lfd. Nr.	Ausb. Farbe	Schmp.
3-Anilino-4-methylthiophen	XXXI	62 % gelb	108°/ 0,08 mm
3-Methyl-thieno(2,3-b)-4H-9,4-benzothiazin	XXXIV	10 % gelb	250° Z.
3-Methyl-thieno(2,3-c)-benzo(f)-4H-9,10,4-dithiazepin	XXXIII	8 % orange-gelb	214° Z.

2. Reaktion mit den Hydrochloriden von Methoxy- und Äthoxy-anilinen

Nachdem wir bereits vergeblich versucht hatten (siehe ersten Teil der Arbeit) Anisidine mit 2-Carbomethoxy-4-methylthiophanon-(3) (II) umzusetzen, zeigte sich dieses Mal bei der Reaktion mit dem 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX) ein Erfolg. Wir brachten in diesem Falle die Hydrochloride des o,m- und p-Anisidins und des m- und p-Phenetidins zur Umsetzung.

Reaktionsschema der von uns angestrebten Reaktionsfolge:



R = CH_3O- oder C_2H_5O-

Die 4.Stufe, d.h. der Ringschluß zum entsprechend substituierten Thienochinolon, konnte nur im Falle der m-Verbindungen verwirklicht werden. Die ersten 3 Stufen des Reaktionsschemas bis zur jeweiligen freien Säure blieben in jedem Falle gleich:

Äquimolare Mengen des 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophens (XXIX) und des entsprechenden Hydrochlorids der Anisidine bzw. Phenetidine wurden in Iso-

propanol gelöst und etwa 3-4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion ließ man erkalten und filtrierte das ausgefallene Ammoniumchlorid ab. Das Lösungsmittel wurde mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Meist hinterblieb ein gelb bis graugrünes Öl, welches schwer kristallin zu erhalten war. Zu dem Zweck wurde eine geringe Menge in heißem Methanol gelöst und in Aceton/Trockeneis abgeschreckt. Einmal kristallin, ließen sich die Substanzen bequem aus Methanol umkristallisieren. Die jeweiligen Konstanten sind aus der Tabelle 5a, Seite 27, zu ersehen.
Die entsprechend substituierten 3-Anilino-thiophene (XXXVI, XXXIX, XLII, XLV,IL) erhielten wir durch Dehydrierung der Enamine mit Chloranil. Das oben erhaltene Öl wurde ohne weitere Reinigung in Xylol mit der äquimolaren Menge Chloranil 3-4 Stunden auf 150-160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und wie bei IV aufgearbeitet. Beim Abziehen der Lösungsmittel wurde der jeweils rotbraune Rückstand bereits fest.
Die reinen Verbindungen erhielten wir ausnahmslos durch Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol. Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tabelle 5a, Seite 27.
Die freien Säuren (XXXVII, XL, XLIII, XLVI, L) erhielten wir aus den Methylestern durch Verseifen mit Natronlauge. Die Ausgangsverbindung wurde jeweils 2-3 Stunden in der Natronlauge zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Na-Salz der entsprechenden Säure wurde nach dem Erkalten abfiltriert, in Methanol suspendiert und mit soviel Eisessig versetzt, daß es gerade in Lösung ging. Nach dem Abfiltrieren von den geringen Verunreinigungen wurde die freie Säure mit verdünnter Salzsäure als flockiger Niederschlag ausgefällt. Die reinen Verbindungen erhielten wir durch Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol. Die entsprechenden Konstanten sind aus der Tabelle 5a, Seite 27, zu ersehen.

Tabelle 5a

(Formeln siehe Reaktionsschema Seite 25)

Reaktion des 2-Carbomethoxy-3-Amino-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen XXIX mit dem Hydrochlorid des:	Sekundäres Amin	3-Anilino-thiophen	Carbon-säure	Bez.
p-Anisidin	XXXV 71 % 120-122° Methanol	XXXVI 63 % 100° Äthanol	XXXVII 67 % 130-132° Methanol	lfd. Nr. Ausbeute Schmp. Lösgsm.
p-Phenetidin	XXXVIII 82 % nicht p.A.	IXL 79 % 38° Äthanol	XL 59 % 137-139° Methanol	lfd. Nr. Ausbeute Schmp. Lösgsm.
o-Anisidin	XLI 76 % nicht p.A.	XLII 86 % 113° Methanol	XLIII 61 % 152° Methanol	lfd. Nr. Ausbeute Schmp. Lösgsm.
m-Phenetidin	XLIV 89 % 56-59° Methanol	XLV 72 % 80° Methanol	XLVI 75 % 149° Äthanol	lfd. Nr. Ausbeute Schmp. Lösgsm.
m-Anisidin	XLVIII 81 % nicht p.A.	XLIX 62 % 65° Methanol	L 68 % 121-123° Methanol	lfd. Nr. Ausbeute Schmp. Lösgsm.

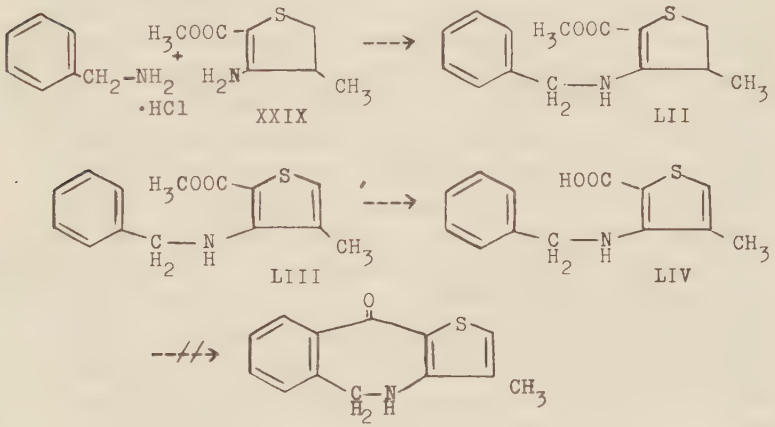
Hingegen erhielten wir nur vom 2-Carboxy-3-(3'-methoxy-anilino)-4-methylthiophen (L) und vom 2-Carboxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methylthiophen (XLVI) die entsprechenden Thienochinolone als Ringschlußprodukte. Alle Versuche auch die anderen Säuren XXXVII, XL und XLIII ringzuschließen scheiterten. Mit Flußsäure und Bortrifluoridätherat[14] erhielten wir die Ausgangsverbindung zurück. Mit konzentrierter Schwefelsäure hingegen bekamen wir, je nach Temperatur, verkohlte bzw. sulfurierte Reaktionsprodukte oder die Säure zurück. Zur Darstellung des 3-Methyl-6-äthoxy-thieno(3,2-b)-4H-chinolon-(9) (XLVII) aus XLVI und des 3-Methyl-4H-6-methoxy-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LI) aus L erwies sich Polyphosphorsäure am geeignetsten. Die entsprechenden Säuren wurden damit überschichtet und 1-2 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion gossen wir auf gestossenes Eis und kristallisierten den jeweils ausgefallenen Niederschlag aus Dimethylformamid um. Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in der folgenden Tabelle 5b zusammengefaßt.

Tabelle 5b:

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp.
3-Methyl-4H-6-äthoxy-thieno(3,2-b)chinolon-(9)	XLVII	22 %	üb.300°
3-Methyl-4H-6-methoxy-thieno(3,2-b)chinolon-(9)	LI	40 %	üb.300°

3. Reaktion mit Benzylamin-hydrochlorid

Ziel dieser Umsetzung war eine Verbindung, die in der Mitte statt des 6-Ringes, wie es z.B. bei den von uns bereits mehrfach dargestellten Thieno-chinolonen der Fall ist, einen Siebenring aufweist.
Schema der von uns angestrebten Reaktionsfolge:



Zur Darstellung des 2-Carbomethoxy-3-benzylamino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LII) wurden äquimolare Mengen Benzylamin-hydrochlorid und 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX) in siedendem Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem ausgefallenen Ammoniumchlorid abfiltriert und der Alkohol abgezogen. Die reine Verbindung LII erhielten wir durch Umkristallisieren aus Methylalkohol in 87 %iger Ausbeute als farblose, gut lösliche Nadeln vom Schmp. 79°.
Das 2-Carbomethoxy-3-benzylamino-4-methylthiophen (LIII) wurde von uns durch Dehydrierung von LII mit Chloranil

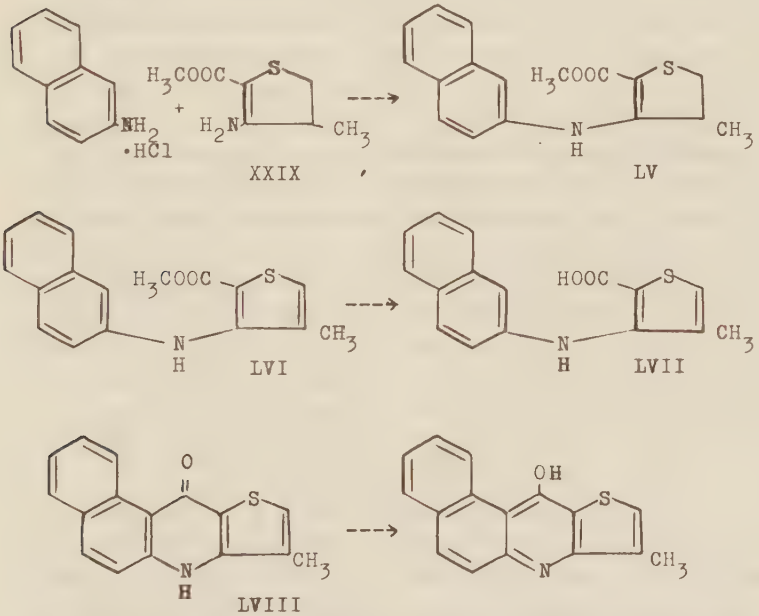
in siedendem Xylol erhalten. Nach der Aufarbeitung (siehe IV) resultierte als Rückstand ein rotes Öl, das beim Erkalten langsam, beim Anreiben mit Methanol schnell, erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir die reine Verbindung in 67,5 %iger Ausbeute in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 92°.
Die freie Säure LIV wurde von uns durch Verseifen des Methylesters LIII mit 2n-Natronlauge erhalten. Zu dem Zweck wurde so lange erhitzt bis alles in Lösung gegangen war. Noch in der Hitze filtrierten wir von den geringen Verunreinigungen ab und brachten nach dem Erkalten das ausgefallene Na-Salz der Säure wieder durch Zugabe von Wasser in Lösung. Beim Ansäuren mit konzentrierter Salzsäure fiel das 2-Carboxy-3-benzylamino-4-methylthiophen (LIV) als schmutziggrauer, flockiger Niederschlag aus. Der Schmp. der, durch Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin in 62,5 %iger Ausbeute erhaltenen, farblosen Nadeln lag bei 96-98°.
Der Ringschluß jedoch gelang weder mit Flußsäure, Bortrifluoridätherat[14], noch mit konzentrierter Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure. In der Kälte trat keinerlei Reaktion ein, d.h. wir erhielten die Ausgangssubstanz LIV zurück. In der Wärme trat sofort Zersetzung unter teilweiser Verkohlung ein.
Die physikalischen Konstanten der dargestellten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefaßt:

Tabelle 6:

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp.
2-Carbomethoxy-3-benzylamino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen	LII	87 %	79°
2-Carbomethoxy-3-benzylamino-4-methylthiophen	LIII	67,5 %	92°
2-Carboxy-3-benzylamino-4-methylthiophen	LIV	62,5 %	96-98°

4. Reaktion mit Naphthylamin-hydrochlorid

Bei der folgenden Umsetzung interessierte uns, inwieweit sich die Methoden und Bedingungen zur Darstellung der Thieno-chinolone auf dieses höhermolekulare Ringsystem übertragen ließen.
Reaktionsschema der von uns angestrebten und durchgeführten Reaktionsfolge:



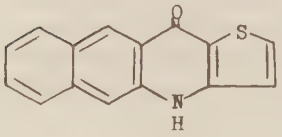
Die Umsetzung des ß-Naphthylamin-hydrochlorids mit dem 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX) zum 2-Carbomethoxy-3-ß-naphthylamino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LV) gelang uns auf die gleiche Art und Weise wie die Darstellung des 2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (III) (siehe

III. Teil, Reaktion 1). Zu dem Zweck wurden die äquimolaren Mengen XXIX und ß-Naphthylamin-hydrochlorid 4 Stunden in Isopropanol am Rückfluß erhitzt. Bei der anschließenden Aufarbeitung erhielten wir die reine Substanz LV durch Umkristallisieren aus Methanol. Die Ausbeute der bei 117° schmelzenden, farblosen Nadeln war mit 80 % recht gut.

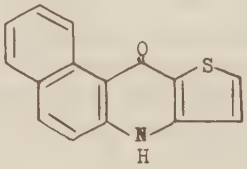
Die Dehydrierung zum 2-Carbomethoxy-3-ß-naphthylamino-4-methylthiophen (LVI) erfolgte auch hier mit Chloranil in siedendem Xylol bei 150°. Bei der sich anschließenden Aufarbeitung (siehe IV) erhielten wir aus Methanol schuppenförmige, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 129° in einer Ausbeute von 73 %.

Die freie Säure, das 2-Carboxy-3-ß-naphthylamino-4-methylthiophen (LVII) konnte von uns wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes nicht durch Verseifen mit Natronlauge erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde LVI etwa 3 Stunden in reichlich methanolischer Kalilauge am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert. Die in Form eines flockigen Niederschlages ausgefallene Säure LVII wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Die in 57 %iger Ausbeute erhaltenen groben Nadeln zeigten einen Schmp. von 147-150°.

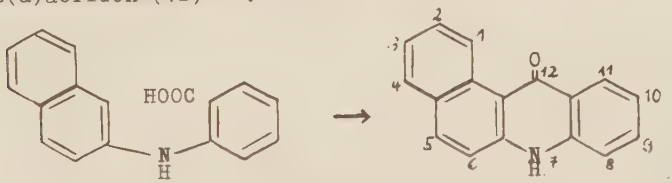
Der mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100° durchgeführte Ringschluß konnte nun entweder zum linear kondensierten Thieno(2,3-b)benzo(e)chinolon-(11) oder zum angular kondensierten Thieno(2,3-b)benzo(f)chinolon-(11) führen:



oder



Da bekannt ist, daß die N-ß-Naphthyl-anthranilsäure zur α-Stellung ringschließt unter Bildung des 7H-Benz(a)acridon-(12)[15]:

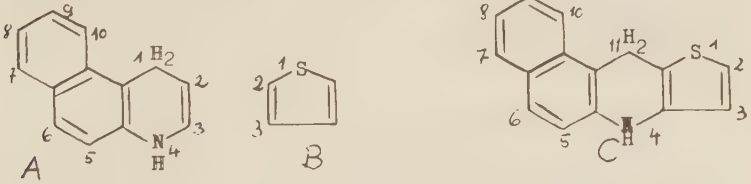


ist bei uns ein ähnlicher Ringschluß zu einem Thieno-(2,3-b)-benzo(f)chinolon-(11) zu erwarten (siehe Seite 32).

Die nun erhaltene schwerlösliche Verbindung wurde durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd gereinigt. Der Schmp. des in 22 %iger Ausbeute in Form eines gelblichen Kristallpulvers erhaltenen 3-Methyl-4H-thieno(2,3-b)benzo(f)chinolon-(11)[x] (LVIII)

---

[x] Zur Nomenklatur:



Der Grundkörper A ist nach dem Ring-Index als 1,4H-Benzo(f)chinolin zu bezeichnen. Die Seite 1,2 gilt als a-Seite, die Seite 2,3 als b-Seite. An die b-Seite ist nun ein Thiophenring B mit der 2,3-Seite ankondensiert. Daher die Bezeichnung für den Körper C als 4,11H-Thieno(2,3-b)benzo(f)chinolin.

---

lag über 300°.

Die Konstanten der dargestellten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

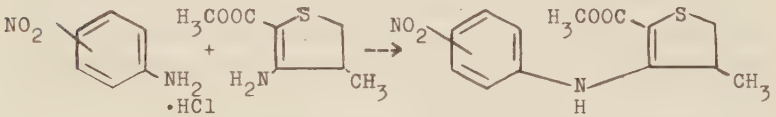
Tabelle 7:

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp.
2-Carbomethoxy-3-ß-naphthyl-amino-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen	LV	80 %	117°
2-Carbomethoxy-3-ß-naphthyl-amino-4-methylthiophen	LVI	73 %	129°
2-Carboxy-3-ß-naphthylamino-4-methylthiophen	LVII	57 %	147-150°
3-Methyl-4H-thieno(3,2-b)-benzo(f)-chinolon-(11)	LVIII	22 %	üb. 300°

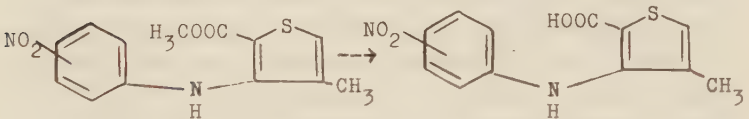
5. Reaktion mit den Hydrochloriden von Nitranilinen

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir festgestellt, daß sich das 2-Carbomethoxy-4-methyl-thiophanon-(3) nicht mit Nitranilinen derart zur Reaktion bringen ließ, daß unter Wasserabspaltung die entsprechenden Enamine entstehen. Um Nitro-thienochinolone zu erhalten, versuchten wir durch Abspaltung von Ammonium-

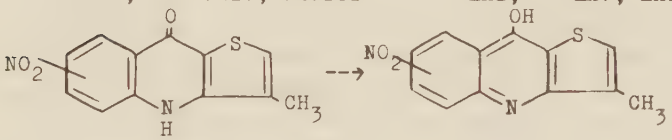
chlorid zwischen dem 2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX)[16] und dem entsprechenden Nitranilin-hydrochlorid zum Ziel zu gelangen.
Schema der von uns angestrebten und durchgeführten Reaktionsfolge:



XXIX LIX, LXIII, LXVII



LX, LXIV, LXVIII LXI, LXV, LXIX



LXII, LXVI, LXX

So wurden von uns o-, m- und p-Nitranilin mit XXIX in glatter Reaktion in siedendem Isopropanol umgesetzt. Die erhaltenen sekundären Amine LIX, LXIII, LXVII waren nur schwer analysenrein zu erhalten; im Falle des o-Nitranilin gelang uns dies nicht. Das ölige Rohprodukt wurde zu diesem Zweck in siedendem Methanol oder Äthanol gelöst und in Aceton/Trockeneis abgeschreckt. LIX und LXVII fiel nach längerem Stehen in der Kälte in Form von mehr oder weniger rot gefärbten Kristallen aus. Die Konstanten sind aus der Tabelle 8, Seite 37, zu ersehen.

Die entsprechend substituierten 3-Anilinothiophene LX, LXIV und LXVIII wurden durch Dehydrierung der oben erhaltenen Enamine mit äquimolaren Mengen Chloranil in siedendem Xylol erhalten. Die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung waren in jedem Fall die gleichen wie bei IV. Die aus Methanol umkristallisierten Verbindungen waren gelb gefärbt und in den herkömmlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkoholen, nur mäßig löslich. Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tabelle 8, Seite 37.

Die Verseifung der Methylester zu den freien Säuren LXI, LXV und LXIX gelang durch mehrstündiges Erhitzen in verdünnter Natronlauge. Die rote Lösung wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert, wobei die Farbe nach gelb umschlug und die Säuren in schmutziggelben Flocken ausfielen. Nach dem Abfiltrieren wurde aus heißem Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Ausbeuten und Schmelzpunkte sind aus der Tabelle 8, Seite 37, zu ersehen.

Der Ringschluß zu den entsprechend substituierten Nitrothienochinolonen LXII, LXVI und LXX gelang leicht mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ließ man erkalten, und goß die ölige dunkle Masse langsam in Eiswasser. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und wenig kaltem Methanol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd erhielten wir die reinen Verbindungen in Form gelblicher Nadeln, deren Schmelzpunkte ausnahmslos über 300° lagen. Die Konstanten der dargestellten Verbindungen sind aus der Tabelle 8, Seite 37, zu ersehen.

Tabelle 8:
(Formeln siehe Reaktionsschema Seite 35)

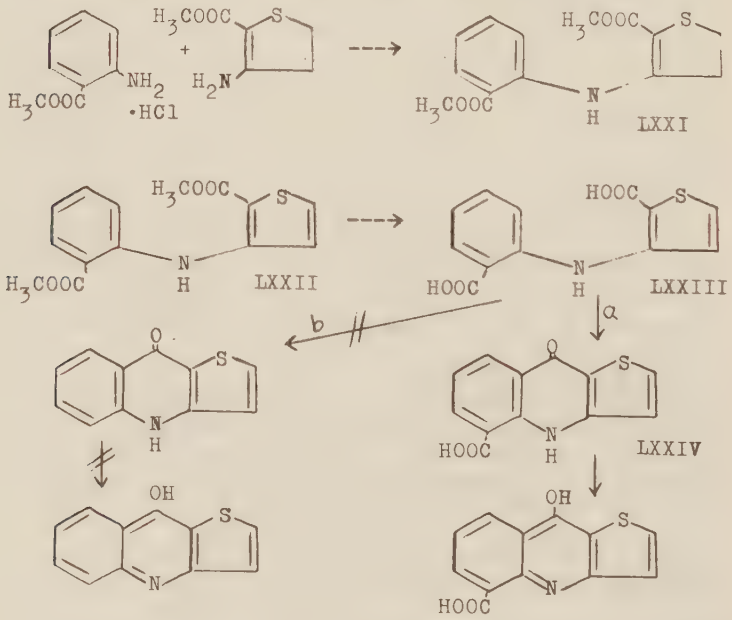
Reaktion von XXIX mit p-Nitranilin zum:	lfd. Nr.	Ausb. Krist.	Lösungsm. Farbe	Schmp.
Sekundären Amin	LIX	90 % Nadeln	Methanol orangerot	112-6°
3-Anilinothiophen	LX	66 % Nadeln	Methanol hellgelb	175°
Carbonsäure	LXI	70 % körnig	Methanol gelb	160-2°
Thienochinolon (7-Nitro-)	LXII	47 % Nadeln	Dimethyl-sulfoxyd hellgelb	üb.300°
Reaktion von XXIX mit o-Nitranilin zum:				
Sekundären Amin	LXIII	86 % Nadeln	Cyclohexan, rot	nicht p.A.
3-Anilinothiophen	LXIV	79 %	nicht umkrist.	ölig
Carbonsäure	LXV	53 %	nicht umkrist.	ölig
Thienochinolon (5-Nitro-)	LXVI	22 % Nadeln	Dimethyl-formamid gelblich	üb.300°
Reaktion von XXIX mit m-Nitranilin zum:				
Sekundären Amin	LXVII	82 % Prismen	Methanol rot	85°
3-Anilinothiophen	LXVIII	75 % Blätt.	Methanol gelb	136°
Carbonsäure	LXIX	64 % Pulver	Äthanol gelb	165-8°
Thienochinolon (6-Nitro-)	LXX	35 %	Dimethyl-formamid farblos	üb.300°

IV. Reaktion des 3-Amino-2-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophens mit den Hydrochloriden des Anthranilsäuremethylesters und des 3-Amino-2-carbomethoxythiophens.

Als Ausgangsverbindung verwendeten wir das von R.B.WOODWOORD und R.H.EASTMAN[17] dargestellte 2-Carbomethoxythiophanon-(3), welches mit gasförmigem Ammoniak zum 3-Amino-2-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophen [18] umgesetzt werden konnte.

1. Reaktion mit Anthranilsäuremethylester-hydrochlorid

Zunächst brachten wir gemäß diesem Reaktionsschema:



das Hydrochlorid des Anthranilsäuremethylesters mit dem 3-Amino-2-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophen in siedendem Isopropanol zur Reaktion. Das so erhaltene 2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-4,5-dihydrothiophen (LXXI) wurde wie bisher in siedendem Xylol mit der äquimolaren Menge Chloranil zum 2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-thiophen (LXXII) dehydriert.
Die Verseifung von LXXII zur freien Dicarbonsäure LXXIII gelang nicht mit Natronlauge. Am geeignetsten erwies sich folgendes Verfahren: die Substanz wurde in siedendem Methanol gelöst und mit festem Kaliumhydroxyd versetzt. Nach kurzer Zeit wurde die Lösung trüb und das unlösliche Kaliumsalz der Säure fiel aus. Nach 3-stündigem Erhitzen am Rückfluß wurde abfiltriert, das Salz in viel warmen Wasser gelöst und die freie Säure als flockiger Niederschlag ausgefällt.
Der Ringschluß selbst konnte (siehe Reaktionsschema Seite 38) in zwei Richtungen erfolgen:
a) in der 6-Stellung des Benzolringes unter Wasserabspaltung zum 5-Carboxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXXIV)
b) oder derart, daß eine Carboxygruppe decarboxylierte und ein unsubstituiertes Thienochinolon entsteht.
Der Ringschluß selbst wurde mit Polyphosphorsäure durchgeführt. Beim Eingießen in Eiswasser erhielten wir ein zähes dunkles Öl. Im Falle a) mußte sich das Reaktionsprodukt aufgrund der COOH-Gruppe in Lauge lösen. Unsere Erwartungen wurden bestätigt: das Rohprodukt löste sich in verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern mit Salzsäure erhielten wir einen schmutzigbraunen, flockigen Niederschlag, aus dem durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid das 5-Carboxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXXIV) in Form farbloser Kristalle erhalten wurde.

Die entsprechenden Konstanten sind aus der Tabelle 9 zu ersehen.

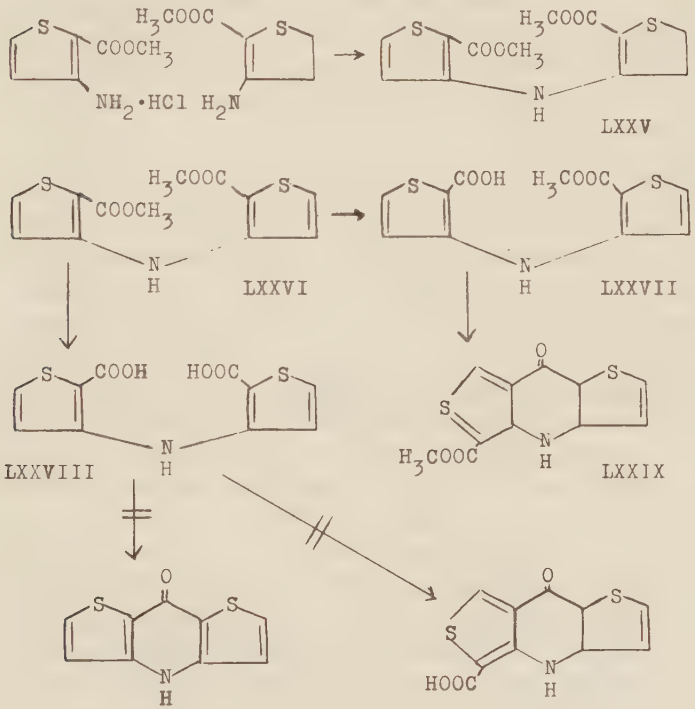
Tabelle 9:

Name:	lfd. Nr.	Ausb.	Schmp. Lsgm.
2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-4,5-dihydrothiophen	LXXI	82 %	78° Methanol
2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-thiophen	LXXII	61 %	88° Methanol
2-Carboxy-3-(2'-carboxy-anilino)-thiophen	LXXIII	70 %	210° Äthanol
2-Carboxy-4H-thieno(3,2-b)-chinolon-(9)	LXXIV	57 %	üb. 300° Dimethylformamid

2. Reaktion mit dem Hydrochlorid des 3-Amino-2-carbomethoxy-thiophens

Bei dieser Umsetzung interessierten uns folgende Gesichtspunkte:
a) läßt sich das bereits von H.FIESSELMANN und H.MECKL[19] dargestellte Hydrochlorid des 3-Amino-

2-carbomethoxy-thiophens mit dem 3-Amino-2-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophen[18] unter Abspaltung von Ammoniumchlorid zur Reaktion bringen und
b) in welcher Richtung verläuft der Ringschluß?
Wir diskutierten folgendes Reaktionsschema:



Das 2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-3'-thienylamin)-4,5-dihydrothiophen (LXXV) ließ sich auf die gleiche Weise unter gleichen Bedingungen wie die anderen Enamine darstellen. Äquimolare Mengen des

3-Amino-2-carbomethoxy-thiophen-hydrochlorids[19] und des 3-Amino-2-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophens[18] wurden in Isopropanol 4-5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wurde abfiltriert und der Alkohol abgezogen. Es hinterblieb ein Öl, welches zwar aus Isopropyläther/Methanol kristallin, aber trotz zahlreicher Versuche nicht analysenrein zu erhalten war. Das 2,2'-Dicarbomethoxy-3,3'-dithienylamin (LXXVI) wurde aus dem obigen Öl durch Dehydrieren mit der äquimolaren Menge Chloranil in siedendem Xylol erhalten. Die reine Verbindung erhielten wir aus Methanol in Form nahezu farbloser Kristalle. Die Konstanten sind aus der Tabelle 10, Seite 43, zu ersehen.

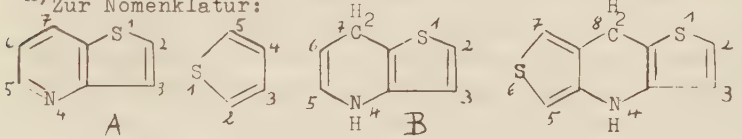
Zur Verseifung des Methylesters LXXVI wurde dieser in siedendem Methanol gelöst und mit festem Kaliumhydroxyd versetzt. Sofort entstand durch das ausfallende Kaliumsalz der Säure ein Brei. Es wurde noch heiß abfiltriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fiel das 2-Carbomethoxy-2'-carboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVII) als gelber flockiger Niederschlag aus. Aus Ligroin erhielten wir in 15 %iger Ausbeute lange feine Nadeln vom Schmp. 164-8°.

Der Rückstand hingegen wurde in viel warmen Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der graue Niederschlag konnte durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. Durch wiederholtes Umfällen mit verdünnter Natronlauge/Salzsäure konnte die Substanz immerhin so weit gereinigt werden, daß durch die Analyse feststand, daß es sich nur um die Dicarbonsäure, um das 2,2'-Dicarboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVIII) handeln konnte. Bei einem zweiten Versuch konnten wieder annähernd die gleichen Ausbeuten erzielt werden.

Der Ringschluß gelang trotz aller Bemühungen nur mit der Verbindung LXXVII, und zwar mit Polyphosphorsäure am

Wasserbad bei 100°. Beim Gießen in Eiswasser erhielten wir einen flockigen Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert werden konnte. Die gelblichen Kristalle, das 5-Carbomethoxy-4H-dithieno(3,2-b:3'4'-e)-pyridon-(8) (LXXIX)[x],

x) Zur Nomenklatur:



Der obenstehende Körper A erhält im Ring-Index die Bezeichnung Thieno(3,2-b)pyridin. Der von uns in Frage kommende Körper B erhält daher die Bezeichnung 4H,7H-Thieno(3,2-b)pyridin. An die e-Seite des Pyridinrings des Körpers B ist nun ein zweiter Thiophenring mit seiner 3,4-Seite ankondensiert. Daher die Bezeichnung 4H,8H-Dithieno(3,2-b:3',4'-e)pyridin.

zersetzten sich nach vorherigem Erweichen bei 280°. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte sind nochmals in der folgenden Tabelle 10 zusammengefaßt:

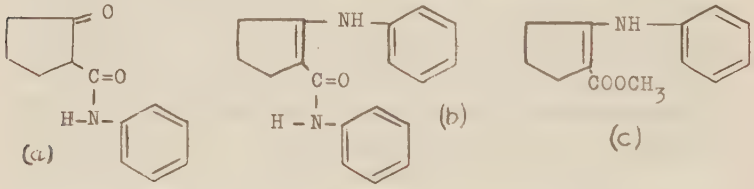
Tabelle 10:

Name:			
2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-3'-thienylamin)-4,5-dihydrothiophen	LXXV	86,5 %	nicht p.A.
2,2'-Dicarbomethoxy-3,3'-dithienylamin	LXXVI	57,5 %	113° Methanol
2-Carbomethoxy-2'-carboxy-3,3'-dithienylamin	LXXVII	15 %	164-8° Ligroin
2,2'-Dicarboxy-3,3'-dithienylamin	LXXVIII	35 %	NaOH/HCl nicht p.A.
5-Carbomethoxy-4H-dithieno-(3,2-b:3',4'-e)pyridon-(8)	LXXIX	22 %	280° Z. Äthanol

V. Reaktion des 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3) mit Anilin bei 190°.

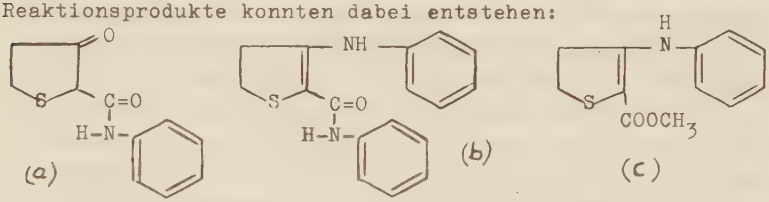
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit war bei der Reaktion von Anilin mit dem 4-Methyl-2-carbomethoxy-thiophanon-(3) (II) festgestellt worden, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen nicht in der dort gewünschten Richtung, d. h. Wasserabspaltung, verlief. Ziel der folgenden Umsetzung war nun festzustellen, welche Reaktionsprodukte bei Temperaturen von etwa 180-200° entstehen.

R.J.BROWN, F.W.S.CARVER und B.L.HOLLINGSWORTH[20] erhitzten Anilin und 2-Carbomethoxy-cyclopentanon etwa 5 Minuten auf 190°. Von den 3 möglichen Reaktionsprodukten erhielten sie (a) und (b) im Verhältnis 6 : 1.



Zur Aufarbeitung gossen sie das ölige Reaktionsprodukt in verdünnte Natronlauge, worauf sich (a) herauslösen und mit Eisessig kristallin ausfällen ließ. (b) hinterblieb als unlöslicher kristalliner Rückstand. Der Grund für das Verhalten von (a) liegt darin, daß sich das 2-Carbomethoxy-cyclopentanon auf Grund seiner extrem leichten Enolisierung bequem in Natronlauge löst. Wie aber H.FIESSELMANN und R.RIPPEL[21] bereits mehrfach festgestellt hatten, sind die Thiophanon-carbonsäureester in Natronlauge außerordentlich schlecht und langsam löslich.

Bei der Umsetzung verfuhren wir wie die Autoren[20]. Das 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3) und die äquimolare Menge Anilin wurden 5-6 Minuten auf 190° erhitzt, wobei eine schwache Farbvertiefung von gelb nach dunkelgelb eintrat. Längeres Erhitzen erwies sich als unzweckmäßig, da die Reaktionsmasse sich dabei über braun nach schwarz verfärbte und dabei verharzte. Folgende Reaktionsprodukte konnten dabei entstehen:



LXXX LXXXI

Das gelbliche Öl wurde in verdünnte Natronlauge gegossen und mindestens eine Stunde gerührt. Eine Auflösung unter Enolatbildung war schon rein äußerlich dabei nicht feststellbar. Die Lauge wurde abdekantiert und mit Eisessig angesäuert. Ein geringer harziger Niederschlag konnte abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert werde. Man erhielt in 5 %iger Ausbeute lange farblose Nadeln vom Schmp. 104°. Die Verbrennung zeigte, daß es sich um die Substanz (c), um das 2-Carbomethoxy-3-anilino-4,5-dihydrothiophen (LXXXI), handelte.
Die gleiche Verbindung erhielten wir aus den gleichen Ausgangssubstanzen, indem wir nach der Methode von H.FIESSELMANN und U.TERGAU[4] (siehe ersten Teil der vorliegenden Arbeit) verfuhren: Äquimolare Mengen Anilin und 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3) wurden mit zusammen mit einer katalytischen Spur Eisessig 3 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei man ebenfalls Nadeln vom Schmp. 104° er-

hielt. Die Analysenwerte stimmten mit denen bei LXXXI gefundenen überein.
Der oben erhaltene Rückstand hingegen erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir in 62 %iger Ausbeute verfilzte Nadeln vom Schmp. 78°. Die Analyse zeigte uns, daß die Verbindung (a), das Thiophanon-(3)-carbonsäure-(2)-anilid (LXXX), entstanden war. Dieses wurde von uns mit Brom zu dem schon 1957 von H.FIESSELMANN und G.WIEJA[22] dargestellten 3-Hydroxy-thiophencarbonsäure-(2)-anilid (LXXXII) dehydriert:
Zu der Lösung von LXXX in Methylenchlorid wurde die äquimolare Menge Brom, in Methylenchlorid gelöst, zugetropft. Das dabei ausgefallene Hydrobromid von LXXXII wurde abfiltriert, und daraus mit alkoholischer Kalilauge das Carbonsäure-anilid LXXXII in Freiheit gesetzt. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir farblose Nadeln vom Schmp. 204° (Wieja 203°). Die Analysenwerte stimmten mit den von G.WIEJA[22] gefundenen gut überein.
Leider gelang es uns nicht, die Verbindung LXXX ringzuschließen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhielten wir bei niederen Temperaturen das Ausgangsprodukt zurück, bei höheren eine starke SO_2-Entwicklung und als Rückstand ein verkohltes Harz. Ebenso konnte mit Flußsäure, Polyphosphorsäure[7] oder Aluminiumchlorid[23] kein Erfolg erzielt werden. Auch der Versuch mit Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Zinkchlorid den Ringschluß zu erreichen oder ein Acetylderivat zu erhalten, scheiterte.

Experimenteller Teil[x)]

Carbomethoxy-methyl-ß-carbomethoxypropylsulfid (I).

106 g (1 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 100 g (1 Mol) Methacrylsäuremethylester werden zusammengegeben und unter Rühren und H_2O-Kühlung mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Dann gibt man weitere 10 Tropfen Piperidin zu und erwärmt dabei langsam auf 40°. Um die Reaktion zu Ende zu führen, gibt man nochmals die gleiche Menge Piperidin zu und erhitzt 6 Stunden am siedenden Wasserbad. Man läßt über Nacht stehen und fraktioniert dann. I geht bei 141°/11 mm als farbloses Öl von unangenehmen Geruch über.
Ausbeute 180 g (87 % d. Th.)

4-Methyl-2-carbomethoxy-thiophanon-(3) (II).

54 g (1 Mol) alkoholfreies Na-Methylat werden in einem 1 l Dreihalskolben in 240 ml absolutem Benzol suspendiert. Unter kräftigem Rühren gibt man 123,6 g (0,6 Mol) I tropfenweise zu. Dann erhitzt man 8 Stunden bei 80-90° auf dem Wasserbad wobei sich der Kolbeninhalt von gelb nach rot färbt und die Reaktionsmasse eine schleimige Konsistenz annimmt. Man läßt über Nacht stehen und gießt auf ein Gemisch aus 1 l Eiswasser und 28 ccm konz. H_2SO_4. Man trennt die Benzolschicht ab und extrahiert noch drei Mal mit Äther. Die vereinten Extrakte werden neu-

x) Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Bock-Monoscop bestimmt und sind unkorrigiert.
Analysen: H. Zankl/Org. Chem. Institut der Universität Erlangen/Nürnberg und Dr. Ing. A. Schoeller/Kronach.

tral gewaschen und mit Natriumsulfad getrocknet. Man zieht die Lösungsmittel ab und fraktioniert. II geht als schwach-gelbes, übelriechendes Öl bei 80-83°/0,2 mm über.
Ausbeute: 65 g (62 % d. Th.)

$C_7H_{10}O_3S$ (174,22)

2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen (III).

17,4 g (0,1 Mol) 4-Methyl-2-carbomethoxy-thiophanon-(3) (II) und 9,3 g (0,1 Mol) Anilin werden zusammengegeben, mit 0,5 ml Eisessig versetzt und 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend gibt man Benzol zu und destilliert das abgeschiedene Wasser (1,8 ml) azeotrop ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert. Das Produkt geht als gelbes, geruchloses, zähes Öl bei 142°/0,03 mm über.
Ausbeute: 18 g (72 % d. Th.); U. Tergau[2] 64 % d. Th.

$C_{13}H_{15}O_2NS$ (249,33)

4,755 mg Subst. 10,950 mg CO_2 2,661 mg H_2O

Ber.:	C	62,62	H	6,07
Gef.:		62,85		6,26

2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methylthiophen (IV).

12,5 (0,05 Mol) III und 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil werden in etwa 100-150 ml Xylol gelöst und 4 Stunden auf 140-150° erhitzt. Man läßt die braune Lösung über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tag von den ausgefallenen Kristallen ab. Das Filtrat wird mit 200 ml

Äther verdünnt und dann mit 5 %iger NaOH gewaschen. Den ersten beiden 100 ml Waschlauge fügt man je eine Spatelspitze Na-Dithionit zu, um eventuelle Spuren von unverbrauchtem Chloranil zu reduzieren. Sobald die Waschlauge farblos bleibt, wäscht man noch mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und trocknet mit Natriumsulfat. Anschließend zieht man die Lösungsmittel ab und löst den Rückstand, ein gelb-braunes Öl, in siedendem Methanol, wobei nach Abkühlen und Reiben farblose Kristalle vom Schmp. 84° ausfallen.
Ausbeute: 8 g (68 % d. Th.); U. Tergau[2] 52,5 % d. Th.

$C_{13}H_{13}O_2NS$ (247,32)

4,632 mg Subst. 10,721 mg CO_2 2,223 mg H_2O

Ber.:	C	63,13	H	5,31
Gef.:		63,17		5,33

2-Carbomethoxy-3-(4'-chloranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (V).

Man gibt 17,4 g (o,1 Mol) II und 12,8 g (0,1 Mol) p-Chloranilin zusammen, versetzt mit 0,5 ml Eisessig, erhitzt 8 Stunden am siedenden Wasserbad und destilliert das ausgeschiedene Wasser nach dem Hinzufügen von Benzol azeotrop ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, worauf der grünlich fluoreszierende Rückstand langsam erstarrt. Man kristallisiert aus Methanol um, wobei man in Aceton/Trockeneis abkühlen muß, um ein Wiederausfallen als Öl zu vermeiden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man ein farbloses Pulver vom Schmp. 90-92°. Die Substanz ist in den her-

kömmlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.
Ausbeute: 22 g (78 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}O_2SNCl$ (283,78)

4,112 mg Subst. 8,312 mg CO_2 1,774 mg H_2O

Ber.:	C	55,02	H	4,97
Gef.:		55,12		4,82

2-Carbomethoxy-3-(4'-chloranilino)-4-methylthiophen (VI).

Dehydrierung analog IV:
14,2 g (0,05 Mol) V werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 100 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach der Aufarbeitung resultierte ein gelb-brauner Rückstand, welcher langsam beim Erkalten erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche, Nadeln vom Schmp. 106-108°.
Ausbeute: 8,2 g (68 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}O_2NSCl$ (281,77)

4,783 mg Subst. 9,750 mg CO_2 1,830 mg H_2O
3,109 mg Subst. 0,156 ccm N_2 bei 27°/722 mm

Ber.:	C	55,41	H	4,29	N 4,97
Gef.:		55,64		4,28	5,42

2-Carboxy-3-(4'-chloranilino)-4-methylthiophen (VII).

Man erhitzt 4,2 g (0,015 Mol) VI mit 30 ml 2n-NaOH etwa 1 Stunde am Rückfluß bis vollständige Lösung ein-

getreten ist und saugt noch heiß von den geringen Verunreinigungen ab. Beim Erkalten kristallisiert das schwerlösliche Na-Salz von VII aus, welches man wieder durch Zugabe von 50° warmen Wasser in Lösung bringt. Anschließend neutralisiert man mit Eisessig, wobei VII in farblosen Flocken ausfällt. Man filtriert ab, trocknet und kristallisiert aus Methanol um. Das farblose Kristallpulver schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 130-135°.
Ausbeute: 2,5 g (62 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}NSCl$ (267,74)

4,432 mg Subst. 8,764 mg CO_2 1,542 mg H_2O
2,927 mg Subst. 0,134 ccm N_2 bei 29°/727 mm

Ber.:	C	53,84	H	3,76	N 5,23
Gef.:		53,97		3,89	4,91

3-Methyl-7-chlor-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (VIII).

Man übergießt 1,35 g (5 mMol) VII mit etwa 15 ml konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen, mit einem Trockenrohr versehenen, Kolben. Die Substanz löst sich unter schwacher Erwärmung. Anschließend erhitzt man 3-4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad, wobei die Lösung eine schwarz-braune Farbe annimmt. Man gießt auf gestoßenes Eis, wobei sich graue Flocken abscheiden. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert ab, kocht den Rückstand kurz mit Methanol auf, um Spuren von nicht umgesetzten VII zu beseitigen, und kristallisiert aus Dimethylformamid um. Die farblosen Kristalle haben einen Schmp. von über 300°. Sie sind praktisch in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich,

ausgenommen in heißem Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd. Sie zeigen keinerlei Reaktion auf Ketonreagenzien.
Ausbeute: 0,5 g (41 % d. Th.)

$C_{12}H_8OSNCl$ (243,73)

4,890 mg Subst. 10,340 mg CO_2 1,490 mg H_2O
3,025 mg Subst. 0,157 ccm N_2 bei 27°/719 mm

Ber.:	C	57,72	H	3,23	N 5,61
Gef.:		57,70		3,41	5,58

2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (IX).

17,4 g (0,1 Mol) II und 16,1 g (0,1 Mol) 3,4-Dichloranilin werden zusammen mit 0,5 ml Eisessig 8 Stunden auf dem Ölbad auf 110° erhitzt. Man läßt 4 Stunden stehen, versetzt mit Toluol und destilliert das entstandene Wasser azeotrop ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand durch Anreiben mit Methanol zum Kristallisieren gebracht. Aus Methanol erhält man grobkörnige, farblose Kristalle vom Schmp. 100°.
Ausbeute: 26 g (82 d. Th.)

$C_{13}H_{13}Cl_2O_2SN$ (318,23)

4,676 mg Subst. 8,409 mg CO_2 1,697 mg H_2O
3,112 mg Subst. 0,127 ccm N_2 bei 28°/726 mm

Ber.:	C	49,07	H	4,12	N 4,41
Gef.:		49,08		4,08	4,43

2-Carbomethoxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methyl-thiophen (X).

Dehydrierung analog IV:

16 g (0,05 Mol) IX werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 100 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene farblose Rückstand erstarrt langsam beim Erkalten. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose, gut lösliche Nadeln vom Schmp. 102°.
Ausbeute:8 g (51 % d. Th.)

$C_{13}H_{11}Cl_2O_2SN$ (316,22)

4,695 mg Subst. 8,409 mg CO_2 1,460 mg H_2O
3,070 mg Subst. 0,127 ccm N_2 bei 27°/719 mm

Ber.:	C	49,36	H	3,51	N	4,43
Gef.:		49,59		3,48		4,45

2-Carboxy-3-(3',4'-dichloranilino)-4-methylthiophen (XI).

3,2 g (0,01 Mol) X werden in 100 ml 30 %iger Natronlauge 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Na-Salz der Säure wird abfiltriert und in 20 ml Methanol suspendiert. Man versetzt langsam mit etwa 50 ml Eisessig und erwärmt ganz vorsichtig bis alles in Lösung gegangen ist. XI wird durch Hinzufügen von Wasser unter kräftigem Rühren ausgefällt. Aus dem flockigen Niederschlag erhält man durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle, die freie Säure als farbloses Kristallpulver mit einem Schmp. von 147-151°.
Ausbeute: 1,5 g (50 % d. Th.)

$C_{12}H_9Cl_2O_2SN$ (302,19)

5,319 mg Subst. 9,370 mg CO_2 1,470 mg H_2O
3,413 mg Subst. 0,150 ccm N_2, bei 28°/721 mm

Ber.:	C	47,75	H	3,00	N	4,64
Gef.:		48,07		3,09		4,73

3-Methyl-6,7-dichlor-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XII).

1 g (3,3 mMol) XI werden mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure überschichtet und 3 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Die Substanz löst sich mit dunkelbrauner Farbe. Nach dem Erkalten gießt man auf gestoßenes Eis, saugt nach längerem Stehen den grauen, flockigen Niederschlag ab und kristallisiert aus Dimethylformamid um. Die farblosen, tafelförmigen Kristalle zeigen einen Schmp. von über 300°.
Ausbeute: o,6 g (64 % d. Th.)

$C_{12}H_7Cl_2OSN$ (284,17)

4,868 mg Subst. 8,985 mg CO_2 1,260 mg H_2O
3,170 mg Subst. 0,148 ccm N_2 bei 27°/719 mm

Ber.:	C	50,71	H	2,48	N	4,93
Gef.:		50,57		2,91		5,05

2-Carbomethoxy-3-(2'-methylanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XIII).

17,4 g (0,1 Mol) 2-Carbomethoxy-4-methylthiophanon-(3) und 10,7 g (0,1 Mol) o-Toluidin werden mit 0,5 ml Eisessig versetzt und 8 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wird mit Benzol versetzt und das abgeschiedene Wasser azeotrop abdestilliert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der

gelb bis braune, ölige Rückstand wird in siedendem Methanol gelöst und durch Abkühlen mit Aceton/Trockeneis zum Kristallisieren gebracht. Aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle, erhält man XIII in Form farbloser körniger Kristalle vom Schmp. 71°.
Ausbeute: 23 g (87 % d. Th.)

$C_{14}H_{17}O_2SN$ (263,36)

4,412 mg Subst. 10,316 mg CO_2 2,280 mg H_2O

Ber.:	C	63,83	H	6,51
Gef.:		63,81		6,31

2-Carbomethoxy-3-(2'-methylanilino)-4-methylthiophen (XIV).

Dehydrierung analog IV:

13,1 g (0,05 Mol) XIII werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 110 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene braune Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man gelbliche Nadeln mit einem Schmp. von 76-78° erhält.
Ausbeute: 7,2 g (56 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_2NS$ (261,34)

4,837 mg Subst. 11,437 mg CO_2 2,552 mg H_2O

Ber.:	C	64,34	H	5,79
Gef.:		64,54		5,45

2-Carboxy-3-(2'-methylanilino)-4-methylthiophen (XV).

3,9 g (15 mMol) XIV werden in 100 ml 2n-NaOH 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und bringt das dabei ausfallende Na-Salz durch Zugabe von Wasser wieder in Lösung. Dann fällt man durch tropfenweises Zugeben von Eisessig bis zum Neutralpunkt die freie Säure aus. Das Rohprodukt ist ein hellbrauner, flockiger Niederschlag und wird nach dem Abfiltrieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das farblose Kristallpulver zeigt nach vorherigem Erweichen einen Schmp. von 137-140°.
Ausbeute: 2,4 g (65 % d. Th.)

$C_{13}H_{13}O_2NS$ (247,32)

4,453 mg Subst. 10,440 mg CO_2 2,081 mg H_2O
5,492 mg Subst. 0,277 ccm N_2 bei 25°/746 mm

Ber.:	C	63,13	H	5,30	N 5,91
Gef.:		62,85		5,13	5,67

3,5-Dimethyl-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XVI).

Man löst 1 g (4 mMol) XV in 15 ml konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt 2-3 Stunden am siedenden Wasserbad. Die Substanz löst sich mit brauner Farbe. Nach dem Erkalten gießt man auf zerstoßenes Eis und läßt mehrere Stunden stehen. Dann filtriert man den grau-grünen, flockigen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Methanol und kristallisiert aus Dimethylformamid um. Die gelben, in den herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslichen Tafeln schmelzen über 300°.
Ausbeute: 0,45 g (48 % d. Th.)

$C_{13}H_{11}ONS$ (229,36)

2,929 mg Subst. 7,231 mg CO_2 1,235 mg H_2O

Ber.:	C	68,09	H	4,84
Gef.:		67,71		4,70

2-Carbomethoxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XVII).

Man erhitzt 17,4 g (0,1 Mol) II, 12,1 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethylanilin (as. m-Xylidin) und 0,5 ml Eisessig 8 Stunden im Ölbad auf 110°. Das abgeschiedene Wasser wird mit Toluol azeotrop abdestilliert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähes, gelbes Öl, welches durch Anreiben mit Methanol und Abkühlen in Aceton/Trockeneis zum Kristallisieren gebracht wird. Aus Methanol erhält man farblose, gut lösliche, prismenförmige Kristalle vom Schmp. 96°. Ausbeute: 20,8 g (75 % d. Th.)

$C_{15}H_{19}O_2SN$ (277,40)

4,342 mg Subst. 10,376 mg CO_2 2,669 mg H_2O

Ber.:	C	64,94	H	6,90
Gef.:		65,22		6,87

2-Carbomethoxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methyl-thiophen (XVIII).

Dehydrierung analog IV:

14 g (0,05 Mol) XVII und 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil werden in 100 ml Xylol etwa 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene bräunliche, feste Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Die in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gut löslichen, farblosen Nadeln zeigen einen Schmp. von 46°.
Ausbeute: 7,5 g (54 % d. Th.)

$C_{15}H_{17}O_2SN$ (275,38)

4,942 mg Subst. 11,880 mg CO_2 2,750 mg H_2O
2,917 mg Subst. 0,142 ccm N_2 bei 27°/727 mm

Ber.:	C	65,41	H	6,22	N 5,09
Gef.:		65,61		6,23	5,30

2-Carboxy-3-(2',4'-dimethylanilino)-4-methyl-thiophen (XIX).

Man löst 5,5 g (0,02 Mol) XVIII in 70 ml 30 %iger NaOH durch Erhitzen. Man hält 2 Stunden am Sieden und filtriert nach dem Erkalten den kristallinen Niederschlag ab und arbeitet ihn wie bei XI auf. Das Rohprodukt, ein schmutzig-gelber, flockiger Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Kristalle vom Schmp. 149-153° erhält.
Ausbeute: 4 g (77 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_2SN$ (261,34)

4,405 mg Subst. 10,385 mg CO_2 2,300 mg H_2O
3,325 mg Subst. 0,167 ccm N_2 bei 27°/727 mm

Ber.:	C	64,34	H	5,79	N 5,37
Gef.:		64,36		5,84	5,47

3,5,7-Trimethyl-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XX).

1,05 g (4 mMol) XIX werden mit 20-30 g Polyphosphorsäure (dargestellt durch Einrühren von 180 g Phosphorpentoxyd in etwa 100 g sirupöse Phosphorsäure) 4 Stunden auf 130-140° erhitzt. Man gießt auf reichlich gestoßenes Eis und läßt längere Zeit stehen, saugt von dem ausgefallenen schmutzig-grauen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Methanol und kristallisiert aus Dimethylformamid um. Die farblosen Nadeln zeigen einen Schmp. von 260°. Der Ringschluß gelang auch mit konzentrierter Schwefelsäure in annähernd gleicher Ausbeute.
Ausbeute: 0,42 g (43 % d. Th.)

$C_{14}H_{13}OSN$ (243,33)

5,053 mg Subst. 12,730 mg CO_2 2,450 mg H_2O
2,988 mg Subst. 0,164 ccm N_2 bei 27°/727 mm

Ber.:	C	69,11	H	5,39	N 5,76
Gef.:		68,76		5,43	5,97

2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXI).

17,4 g (0,1 Mol) II und 11 g (0,1 Mol) Thiophenol werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und mit trockenem HCl-Gas unter Eis/NaCl-Kühlung gesättigt. Nach Beendigung der Einleitung setzt man ein Trockenrohr auf und läßt das ganze 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dabei setzt sich ein gelbes Öl ab. Nach Abziehen des Methanols wird der Rückstand fest, woraus man beim Umkristallisieren aus Methanol farblose, körnige Kristalle vom Schmp. 45° erhält.

Ausbeute: 21,5 g (81 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}S_2O_2$ (266,38)

4,812 mg Subst. 10,370 mg CO_2 2,290 mg H_2O
10,204 mg Subst. 17,880 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	58,61	H	5,31	S 24,07
Gef.:		58,79		5,33	24,07

2-Carbomethoxy-3-(phenylmercapto)-4-methyl-thiophen (XXII).

13,3 g (0,05 Mol) XXI werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 100 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten wie bei IV, erhaltene braune Rückstand erstarrt beim Erkalten. Aus Methanol erhält man durch Umkristallisieren farblose, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln, gut lösliche Nadeln vom Schmp. 102°.
Ausbeute: 8,1 g (61 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}S_2O_2$ (264,37)

4,861 mg Subst. 10,555 mg CO_2 2,079 mg H_2O

Ber.:	C	59,09	H	4,58
Gef.:		59,26		4,78

2-Carboxy-3-(phenylmercapto)-4-methylthiophen (XXIII).

5,3 g (0,02 Mol) XXII werden mit 100 ml 10 %iger NaOH zum Sieden erhitzt. Beim Aufkochen bildet sich das Na-Salz der Säure als kristalliner Niederschlag, welcher mit heißem Wasser wieder in Lösung gebracht wird.

Man filtriert noch heiß von den geringen Verunreinigungen ab, neutralisiert weitgehend mit Eisessig und fällt durch Ansäuern mit konzentrierter HCl bis pH 2 die freie Säure als flockigen, gelben Niederschlag aus. Aus Methanol, unter Zusatz von Tierkohle, erhält man beim Umkristallisieren farblose Blättchen vom Schmp. 108-115°.
Ausbeute: 4 g (80 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}S_2O_2$ (250,34)

4,591 mg Subst. 9,703 mg CO_2 1,836 mg H_2O

Ber.:	C	57,58	H	4,03
Gef.:		57,68		4,37

3-Methyl-thieno(3,2-b)(1)benzothiopyranon-(9) (XXIV).

1 g (4 mMol) XXIII werden mit 20 ccm wasserfreiem H_2F_2 überschichtet und 2-3 Tage bei -3° stehen gelassen. Die Lösung färbt sich dabei schmutzig-grün. Man bläst die Flußsäure im Freien so weit wie möglich ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. In die Suspension trägt man so lange Natriumbicarbonat ein, bis sie nur noch schwach sauer reagiert. Nun filtriert man den grauen, brockigen Niederschlag ab, und kristallisiert ihn aus Dimethylformamid um. Man erhält farblose, filzige Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe lösen und bei 123° schmelzen.
Ausbeute: 0,58 g (62 % d. Th.)

$C_{12}H_8OS_2$ (232,33)

4,533 mg Subst. 9,558 mg CO_2 1,411 mg H_2O

Ber.:	C	62,03	H	3,48
Gef.:		62,08		3,75

2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXV).

23 g (0,13 Mol) II und 16 g (0,13 Mol) Benzylmercaptan werden in 100 ml absolutem Methanol gelöst und unter Eis/NaCl-Kühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Man setzt ein Trockenrohr auf und läßt 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die anfangs orangefarbene Lösung wird dabei zusehends dunkler. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkles zähes, geruchloses Öl. Um es kristallin zu erhalten wird eine geringe Menge in absolutem Methanol gelöst und durch eine kleine Al_2O_3-Säule (Aluminiumoxyd, Woelm-neutral, Aktivitätsstufe I) geschickt. Beim Eindampfen fällt XXV in Form kristalliner, farbloser Stäbchen vom Schmp. 95° aus.
Ausbeute: 34 g Rohprodukt (93 % d. Th.)

$C_{14}H_{16}S_2O_2$ (280,41)

4,152 mg Subst. 9,092 mg CO_2 2,174 mg H_2O

Ber.:	C	59,96	H	5,76
Gef.:		59,76		5,85

2-Carbomethoxy-3-(benzylmercapto)-methylthiophen (XXVI).

Dehydrierung analog IV:

28 g (0,1 Mol) rohes XXV werden mit 24,5 g (0,1 Mol) Chloranil in 200 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene, braune Rückstand erstarrt beim Erkalten. Zur Reinigung wird eine kleine Probe sublimiert und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Man erhält dabei farblose, verfilzte

Nadeln vom Schmp. 45°.
Ausbeute: 21 g Rohprodukt (75 % d. Th.)

$C_{14}H_{14}S_2O_2$ (278,39)

4,115 mg Subst. 9,111 mg CO_2 1,901 mg H_2O
9,762 mg Subst. 16,260 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	60,40	H	5,08	S 23,04
Gef.:		60,43		5,17	22,87

2-Carboxy-3-(benzylmercapto)-4-methylthiophen (XXVII).

14 g (0,05 Mol) rohes XXVI werden in 100 ml 20 %iger NaOH suspendiert und, unter Zugabe von weiterer Natronlauge, so lange zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist. Man filtriert ab, neutralisiert weitgehend mit Eisessig und säuert unter Kühlung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure an. Der dabei ausfallende graue, flockige Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält dabei farblose Kristalle, die nach vorherigem Erweichen, bei 109-112° ohne Zersetzung schmelzen.
Ausbeute: 10,5 g (79 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}S_2O_2$ (264,37)

4,002 mg Subst. 8,618 mg CO_2 1,631 mg H_2O

Ber.:	C	59,06	H	4,58
Gef.:		58,77		4,56

3-Methyl-thieno(3,2-c)(2)-5H-benzthiepinon-(10) (XXVIII).

2 g (7,5 mMol) XXVII werden mit 30 g Polyphosphorsäure 2-3 Stunden auf 110° erhitzt. Anschließend gießt man

die dunkelbraune Lösung in Eiswasser. Man läßt einige Stunden stehen und gießt die überstehende klare, wässrige Lösung von dem öligen, rotbraunen Bodensatz ab. Man löst den getrockneten Rückstand in viel absolutem Methanol, schickt die Lösung durch eine Aluminiumoxyd-Säule (Woelm-neutral, Aktivitätsstufe I), und läßt anschließend das Lösungsmittel an der Luft verdampfen. Es bleibt ein rotes, von Kristallen durchsetztes, Öl zurück. Man filtriert ab und kristallisiert den geringen festen Rückstand aus Äthanol um. Man erhält dabei etwa 10 mg rotbraune, glänzende Kristalle vom Schmp. 146°.

$C_{13}H_{10}S_2O$ (246,35)

3,821 mg Subst. 8,812 mg CO_2 1,502 mg H_2O

Ber.:	C	63,37	H	4,10
Gef.:		62,97		4,39

2-Carbomethoxy-3-amino-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXIX).

33,5 g (0,5 Mol) Methacrylnitril und 53 g (0,5 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und zu 150 ml einer 3,3-normalen methanolischen Na-Methylatlösung (11,5 g Na/150 ml absolutem Methanol) getropft. Während des Zutropfens und anschließend weitere 30 Minuten wird die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man unter kräftigem Reiben auf etwa 500 g gestoßenes Eis. Der fest ausfallende Ester wird abgesaugt und mit Eiswasser alkalifrei gewaschen. Man trocknet über $CaCl_2$. Die Ausbeute beträgt bis zu 60 g (71 % d. Th.).

2-Carbomethoxy-3-anilino-4-methyl-4,5-dihydro-thiophen (XXX).

Man löst 17 g (0,1 Mol) XXIX und 13 g (0,1 Mol) Anilinhydrochlorid in etwa 150 ml absolutem Isopropanol und erhitzt etwa 4 Stunden am Rückfluß. Schon nach einer Stunde beginnt sich Ammoniumchlorid abzuscheiden. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man erkalten und filtriert ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein grünlich-brauner, öliger Rückstand der durch fraktionierte Destillation gereinigt wird, wobei bei 140°/0,25 mm ein hellgelbes, geruchloses, zähes Öl übergeht.
Ausbeute: 15,5 g (62 % d. Th.)

$C_{13}H_{15}O_2NS$ (249,33)

Die Analysenwerte stimmten mit denen von Tergau[4] und bei der Substanz III gefundenen Werten sehr gut überein.

3-Anilino-4-methylthiophen (XXXI).

Man dehydriert 15 g der Verbindung XXX (oder III) wie bei IV mit 15 g Chloranil in 150 ml Xylol und verseift den Rückstand sofort mit 2n-NaOH nach U. Tergau[4] zur Säure.
8 g (0,033 Mol) der Säure werden mit einer Spatelspitze Cu-Pulver bei 150° decarboxyliert. Aus der Reaktionsmasse ließ sich keine feste Substanz heraussublimieren, jedoch erhält man unter Stickstoff bei 108°/0,08 mm eine farblose Flüssigkeit. Sie ist nicht kristallin zu erhalten und färbt sich an der Luft rot. Die Verbindung

wurde in einer Ausbeute von 3 g (48 % d. Th.) erhalten.

$C_{11}H_{11}SN$ (189,28)

5,360 mg Subst. 13,709 mg CO_2 2,777 mg H_2O
9,396 mg Subst. 11,460 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	69,80	H	5,87	S 16,94
Gef.:		69,80		5,79	16,75

3-Anilino-4-methylthiophen-hydrochlorid (XXXII).

Um das Hydrochlorid von XXXI zu erhalten, löst man einige Tropfen in viel absolutem Äther und leitet unter Kühlung trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Die farblosen kristallinen Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

$C_{11}H_{12}NSCl$ (225,75)

4,774 mg Subst. 10,292 mg CO_2 2,999 mg H_2O

Ber.:	C	58,53	H	5,38
Gef.:		58,83		5,38

3-Methyl-thieno(2,3-c)benzo(f)-4H-9,10,4-diazepin (XXXIII).

1,1 g (6mMol) XXXI löst man in 20 ml absolutem Benzol und gibt unter kräftigem Rühren und Kühlen tropfenweise eine Lösung von 0,8 g (6 mMol) Dischwefeldichlorid in 20 ml Benzol gelöst zu. Während der exothermen Reaktion beginnt sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein rotbrauner Niederschlag abzu-

scheiden. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man ab und wäscht 3 mal mit Äther. Durch Umfällen in Pyridin/Methanol erhält man XXXIII in Form eines gelben, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Kristallpulvers, welches sich bei 214° zersetzt.
Ausbeute: 100 mg (8 % d. Th.)

$C_{11}H_9S_3N$ (251,40)

3,725 mg Subst. 6,915 mg CO_2 1,256 mg H_2O
5,080 mg Subst. 14,190 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	52,55	H	3,61	S 38,27
Gef.:		52,13		3,77	38,28

3-Methyl-thieno(2,3-b)-4H-9,4-benzothiazin (XXXIV).

Man löst 1,9 g (10 mMol) von XXXI in 30 ml absolutem Benzol und gibt tropfenweise, unter den gleichen Bedingungen wie bei XXXIII, eine benzolische Lösung von 1,0 g (10 mMol) Schwefeldichlorid zu. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und durch Umfällen aus Pyridin/Methanol gereinigt. Das hellgelbe Kristallpulver beginnt sich ab 250° dunkel zu färben und zu zersetzen.
Ausbeute: 150 mg (10 % d. Th.)

$C_{11}H_9S_2N$ (219,33)

2,769 mg Subst. 2,500 ml 0,02n-Jodlösung
2,588 mg Subst. 0,138 ccm N_2 bei 24°/741 mm

Ber.:	S	29,24	N	6,38
Gef.:		28,97		5,98

2-Carbomethoxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXXV).

Man löst 13 g (0,075 Mol) XXIX und 12 g (0,075 Mol) p-Anisidinhydrochlorid in etwa 100 ml Isopropanol und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Ammoniumchlorid abzuscheiden. Nach dem Erkalten filtriert man und zieht mit der Wasserstrahlpumpe das Lösungsmittel weitgehend ab. Schon beim Einengen bzw. beim Anreiben mit Methanol wird das Produkt fest. Man kristallisiert aus Methanol um und erhält farblose Nadeln vom Schmp. 120-122°.
Ausbeute: 15 g (71 % d. Th.)

$C_{14}H_{17}O_3NS$ (279,36)

4,008 mg Subst. 8,843 mg CO_2 2,140 mg H_2O

Ber.:	C	60,19	H	6,14
Gef.:		60,21		5,97

2-Carbomethoxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XXXVI).

Dehydrierung analog IV:

14 g (0,05 Mol) XXXV werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 120 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rote, ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Methanol. Aus Äthanol erhält man farblose, körnige Kristalle vom Schmp. 100°.
Ausbeute: 8,5 g (63 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,34)

4,806 mg Subst. 10,685 mg CO_2 2,316 mg H_2O

Ber.:	C	60,63	H	5,46
Gef.:		60,68		5,39

2-Carboxy-3-(4'-methoxyanilino)-4-methylthiophen (XXXVII).

5,5 g (20 mMol) XXXVI werden etwa 3 Stunden mit 20 %iger NaOH zu kräftigem Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert das ausgefallene Na-Salz ab, suspendiert es in Methanol und bringt es mit wenig Eisessig in Lösung. Nun wird durch Hinzufügen von viel verdünnter Salzsäure die freie Säure XXXVII als gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt. Aus Methanol erhält man farblose Stäbchen, die bei 130-132° unter Decarboxylieren schmelzen. Die Substanz löst sich gut in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.
Ausbeute: 3,5 g (67 % d. Th.)

$C_{13}H_{13}O_3SN$ (263,34)

4,482 mg Subst. 9,777 mg CO_2 2,032 mg H_2O

Ber.:	C	59,29	H	4,98
Gef.:		59,53		5,07

2-Carbomethoxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XXXVIII).

13 g (0,075 Mol) XXIX und 13 g (0,075 Mol) p-Phenetidinhydrochlorid werden 3 Stunden in Isopropanol am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem ausgefallenen Ammoniumchlorid ab

und zieht mit der Wasserstrahlpumpe den Alkohol ab. Der grünliche Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose, körnige, gut lösliche Kristalle vom Schmp. 63° erhält.
Ausbeute: 18 g (82 % d. Th.)

$C_{15}H_{19}O_3NS$ (293,40)

4,684 mg Subst. 10,460 mg CO_2 2,766 mg H_2O

Ber.:	C	61,40	H	6,54
Gef.:		61,89		6,60

2-Carbomethoxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methylthiophen (IXL).

Dehydrierung analog IV:

14,7 g (0,05 Mol) XXXVIII werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 150 ml Xylol etwa 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rote, ölige Rückstand erstarrt sehr langsam, schneller beim Anreiben mit Methanol. Aus Äthanol erhält man farblose, kurze Nadeln vom Schmp. 38°.
Ausbeute: 11,5 g (79 % d. Th.)

$C_{15}H_{17}O_3NS$ (291,38)

4,285 mg Subst. 9,666 mg CO_2 2,327 mg H_2O

Ber.:	C	61,83	H	5,89
Gef.:		61,95		6,11

2-Carboxy-3-(4'-äthoxyanilino)-4-methylthiophen (XL).

9 g (0,03 Mol) IXL werden durch 3-stündiges Erhitzen in 30 %iger Natronlauge verseift. Nach Beendigung verdünnt man so lange mit siedendem Wasser, bis alles in Lösung gegangen ist. Die noch warme Lösung wird weitgehend mit Eisessig neutralisiert und anschließend mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise unter Kühlung angesäuert. Der ausgefallene schmutziggraue Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Aus Methanol erhält man, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gut lösliche, farblose, lange Nadeln vom Schmp. 137-9°. Die Substanz schmilzt unter Decarboxylieren.
Ausbeute:5 g (59 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,34)

4,129 mg Subst. 9,209 mg CO_2 2,030 mg H_2O

Ber.:	C	60,63	H	5,46
Gef.:		60,90		5,50

2-Carbomethoxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLI).

Man löst 13 g (0,075 Mol) XXIX und etwa 12 g (0,075 Mol) o-Anisidinhydrochlorid in 100 ml Isopropanol und erhitzt 4 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man von dem ausgefallenem Ammoniumchlorid ab und zieht das Lösungsmittel ab. Der ölige, gelb-braune Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Methanol. Aus Benzol/Methanol erhält man farblose Nadeln welche keinen festen Schmelzpunkt besitzen. Die Substanz XLI konnte nicht analysenrein erhalten werden und wurde sofort zu XLII weiterverarbeitet.

Ausbeute: 16 g Rohprodukt (76 % d. Th.)

$C_{14}H_{17}O_3NS$ (279,36)

2-Carbomethoxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLII).

Dehydrierung analog IV:

14 g (0,05 Mol) XLI und 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil werden in 150 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rot-braune Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose, schuppenförmige Kristalle vom Schmp. 113° erhält.
Ausbeute: 12,1 g (86 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,34)

4,191 mg Subst. 9,346 mg CO_2 2,031 mg H_2O

Ber.:	C	60,63	H	5,46
Gef.:		60,86		5,42

2-Carboxy-3-(2'-methoxyanilino)-4-methylthiophen (XLIII).

Man suspendiert 9,2 g (0,033 Mol) XLII in 100 ml 30 %iger Natronlauge und erhitzt so lange bis sich alles gelöst hat (etwa 3 Stunden). Nach dem Erkalten arbeitet man wie bei XL auf. Aus Methanol erhält man farblose Nadeln welche bei 152° unter Decarboxylieren schmelzen.
Ausbeute: 5,3 g (61 % d. Th.)

$C_{13}H_{13}O_3SN$ (263, 34)

4,904 mg Subst. 10,654 mg CO_2 2,153 mg H_2O

Ber.:	C	59,29	H	4,98
Gef.:		59,29		4,91

2-Carbomethoxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLIV).

17,1 g (0,1 Mol) XXIX und 17,3 g (0,1 Mol) m-Phenetidinhydrochlorid werden in Isopropanol 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit wird die Lösung trüb. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab und zieht mit der Wasserstrahlpumpe den Alkohol ab. Der grüne ölige Rückstand wird beim Anreiben mit Methanol fest. Aus Äthanol erhält man grobe, farblose Nadeln die, nach vorherigem Erweichen, unscharf bei 56-59° ohne Zersetzung schmelzen.
Ausbeute: 26 g (89 % d. Th.)

$C_{15}H_{19}O_3NS$ (293,40)

Ber.:	C	61,40	H	6,54
Gef.:		61,68		6,54

4,521 mg Subst. 10,217 mg CO_2 2,643 mg H_2O

2-Carbomethoxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methyl-thiophen (XLV).

Dehydrierung analog IV:

25 g (0,085 Mol) XLIV werden mit 21 g (0,085 Mol) Chloranil etwa 3-4 Stunden in 200 ml Xylol auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene dunkelrote, ölige Rückstand erstarrt sofort beim Anreiben. Aus Methanol

erhält man farblose körnige Kristalle vom Schmp. 80°.
Ausbeute: 18 g (72 % d. Th.)

$C_{15}H_{17}O_3NS$ (291,38)

4,155 mg Subst. 9,442 mg CO_2 2,181 mg H_2O

Ber.:	C	61,83	H	5,89
Gef.:		62,02		5,87

2-Carboxy-3-(3'-äthoxyanilino)-4-methylthiophen (XLVI).

Man suspendiert 14,5 g (0,05 Mol) XLV in 150 ml konzentrierter Natronlauge und erhitzt 3 Stunden am Rückfluß. Nach dem Erkalten filtriert man von dem ausgefallenen Natriumsalz ab und säuert das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure an. Der wenige ausgefallene, schmutziggraue Niederschlag wird abfiltriert. Das Na'Salz der Säure hingegen wird in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit dem obigen vereinigt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Stäbchen die bei 149° unter Decarboxylieren schmelzen.
Ausbeute: 10 g (75 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,34)

4,359 mg Subst. 9,694 mg CO_2 2,113 mg H_2O

Ber.:	C	60,63	H	5,46
Gef.:		60,69		5,42

3-Methyl-6-äthoxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (XLVII).

2,8 g (10 mMol) XLVII werden mit 30 g Polyphosphorsäure

versetzt und 3 Stunden auf 130° erhitzt. Die rote Lösung wird in Eiswasser gegossen und einige Stunden stehengelassen. Man saugt den ausgefallenen braunen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Dimethylformamid um. Das farblose, in den herkömmlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Kristallpulver schmilzt über 300°.
Ausbeute: 580 mg (22 % d. Th.)

$C_{14}H_{13}O_2SN$ (259,33)

4,604 mg Subst. 10,892 mg CO_2 2,175 mg H_2O

Ber.:	C	64,84	H	5,06
Gef.:		64,45		5,04

2-Carbomethoxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (XLVIII).

Man löst 13 g (0,075 Mol) XXIX und 12 g (0,075 Mol) m-Anisidinhydrochlorid in etwa 120 ml Isopropanol und erhitzt 4 Stunden am Rückfluß. Man saugt das ausgefallene Ammoniumchlorid ab und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand ist weder durch Umkristallisieren, noch durch Sublimieren analysenrein zu erhalten. Das ölige Produkt wird sofort zu IL weiterverarbeitet.
Ausbeute: 17 g Rohprodukt (81 % d. Th.)

$C_{14}H_{17}O_3NS$ (279,36)

2-Carbomethoxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methylthiophen (IL).

Dehydrierung analog IV:

16 g (0,058 Mol) XLVIII werden mit 14,5 g (0,058 Mol)

Chloranil in 140 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene braune Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 65° erhält.
Ausbeute: 10 g (62 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_3NS$ (277,34)

4,503 mg Subst. 9,960 mg CO_2 2,208 mg H_2O
9,637 mg Subst. 8,220 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	60,63	H	5,46	S 11,72
Gef.:		60,36		5,48	11,72

2-Carboxy-3-(3'-methoxyanilino)-4-methylthiophen (L).

10 g (0,036 Mol) IL werden mit 200 ml 20 %iger Natronlauge so lange zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Man kocht noch einmal kurz mit einer Spatelspitze Tierkohle auf und filtriert ab. Durch Zugabe von gestoßenem Eis kühlt man ab und säuert unter kräftigem Rühren vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure an. Der ausgefallene schmutzig-gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose, körnige Kristalle, die bei 121-3° schmelzen und decarboxylieren.
Ausbeute: 6,5 g (68 % d. Th.)

$C_{13}H_{13}O_3NS$ (263,34)

4,250 mg Subst. 9,248 mg CO_2 1,908 mg H_2O
5,770 mg Subst. 4,970 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	59,29	H	4,98	S 12,17
Gef.:		59,38		5,02	11,83

3-Methyl-6-methoxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LI).

Man übergießt 2,6 g (10 mMol) L mit etwa 30-40 g Polyphosphorsäure und erhitzt 2 Stunden auf 100°. Die rote Lösung gießt man nach dem Abkühlen in Eiswasser und läßt einige Stunden stehen. Der grau-grüne flockige Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Aus Dimethylformamid erhält man ein farbloses Kristallpulver, dessen Schmp. über 300° liegt.
Ausbeute: 1 g (40 % d. Th.)

$C_{13}H_{11}O_2NS$ (245,30)

3,915 mg Subst. 9,118 mg CO_2 1,690 mg H_2O

Ber.:	C	63,65	H	4,53
Gef.:		63,56		4,83

2-Carbomethoxy-3-(benzylamino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LII).

17 g (0,1 Mol) XXIX und 14,5 g (0,1 Mol) Benzylaminhydrochlorid werden in 150 ml Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von dem ausgefallenen Ammoniumchlorid zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, welches langsam erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 79°.
Ausbeute: 23 g (87 % d. Th.)

$C_{14}H_{17}O_2NS$ (263,36)

4,890 mg Subst. 10,899 mg CO_2 2,674 mg H_2O
3,802 mg Subst. 0,158 ccm N_2 bei 28°/741 mm

Ber.:	C	63,85	H	6,52	N 5,33
Gef.:		63,99		6,43	5,46

2-Carbomethoxy-3-(benzylamino)-4-methylthiophen (LIII).

Dehydrierung analog IV:

21 g (0,08 Mol) LII werden mit 19,5 g(0,08 Mol) Chloranil in 200 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene Rückstand, ein rotes Öl, erstarrt beim Erkalten. Aus Methanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 92°.
Ausbeute: 13,5 g (67,5 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_2SN$ (261,34)

4,680 mg Subst. 11,046 mg CO_2 2,403 mg H_2O

Ber.:	C	64,34	H	5,79
Gef.:		64,61		5,74

2-Carboxy-3-(benzylamino)-4-methylthiophen (LIV).

Man erhitzt 13 g (0,05 Mol) LIII etwa 3 Stunden in 120 ml siedender 20 %iger Natronlauge. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lauge mit einem dunklen Öl bedeckt, welches mit viel siedendem Wasser in Lösung gebracht wird. Man filtriert von den geringen Verunreinigungen ab und neutralisiert weitgehend mit Eisessig. Anschließend säuert man vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure an und kristallisiert den in dicken, grauen Flocken ausfallenden Niederschlag aus Benzol/Ligroin um, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 96-98° erhält.
Ausbeute: 7,5 g (62,5 % d. Th.)

$C_{13}H_{13}O_2NS$ (247,32)

4,118 mg Subst. 9,707 mg CO_2 1,935 mg H_2O

Ber.:	C	63,13	H	5,06
Gef.:		63,26		5,17

2-Carbomethoxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LV).

13,5 g (0,075 Mol) ß-Naphthylamin-hydrochlorid und 13 g (0,075 Mol) XXIX werden 4 Stunden in 130 ml Isopropanol am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem ausgefallenen Ammoniumchlorid ab und zieht den Alkohol im Vakuum ab. Der ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Methanol. Aus Methanol umkristallisiert erhält man hellgelbe Nadeln vom Schmp. 117°.
Ausbeute: 18 g (80 % d. Th.)

$C_{17}H_{17}O_2NS$ (299,40)

4,178 mg Subst. 10,477 mg CO_2 2,112 mg H_2O

Ber.:	C	68,19	H	5,73
Gef.:		68,43		5,65

2-Carbomethoxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methyl-thiophen (LVI).

Dehydrierung analog IV:

17 g (0,057 Mol) LV werden mit 14,2 g (0,057 Mol) Chloranil in 150 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rote kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man gelbe, schuppenförmige, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 129° erhält.
Ausbeute: 12,5 g (73 % d. Th.)

$C_{17}H_{15}O_2NS$ (297,38)

4,399 mg Subst. 11,061 mg CO_2 1,978 mg H_2O
6,980 mg Subst. 0,278 ccm N_2 bei 26°/741 mm

Ber.:	C	68,65	H	5,09	N	4,70
Gef.:		68,62		5,03		4,41

2-Carboxy-3-(ß-naphthylamino)-4-methylthiophen (LVII).

10 g (0,035 Mol) LVI löst man in 150 ml siedender alkoholischer Kalilauge und erhitzt 1-2 Stunden am Rückfluß. Nach dem Erkalten säuert man vorsichtig unter kräftigem Rühren mit verdünnter eisgekühlter Salzsäure an. Der bräunliche flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln die bei 147-150° schmelzen.
Ausbeute: 5,5 g (57 % d. Th.)

$C_{16}H_{13}O_2NS$ (283,36)

4,334 mg Subst. 10,704 mg CO_2 1,806 mg H_2O

Ber.:	C	67,81	H	4,63
Gef.:		57,51		4,66

3-Methyl-4H-thieno(2,3-b)benzo(f)chinolon-(11) (LVIII).

Man übergießt 2,8 g (10 mMol) LVII mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt die gelb-braune Lösung 2 Stunden auf 80°. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser und läßt 3 Stunden stehen. Anschließend saugt man den braunen flockigen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eiswasser und zuletzt mit kaltem Methanol. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd erhält man LVIII als grünliches, in den

herkömmlichen Lösungsmitteln schwerlösliches Kristallpulver vom Schmp. über 300°.
Ausbeute: 830 mg (22 % d. Th.)

$C_{16}H_{11}ONS$ (265,34)

4,873 mg Subst. 12,533 mg CO_2 1,793 mg H_2O

Ber.:	C	72,42	H	4,18
Gef.:		72,82		4,27

2-Carbomethoxy-3-(4'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LIX).

13,5 g (0,075 Mol) p-Nitranilin-hydrochlorid und 13 g (0,075 Mol) XXIX werden in 150 ml Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man filtriert das ausgefallene Ammoniumchlorid ab und zieht den Alkohol im Vakuum ab. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man orangerote, feine Nadeln vom Schmp. 112-116°.
Ausbeute: 20 g (90 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}O_4N_2S$ (294,33)

4,506 mg Subst. 8,699 mg CO_2 1,903 mg H_2O

Ber.:	C	53,05	H	4,80
Gef.:		52,69		4,73

2-Carbomethoxy-3-(4'-nitranilino)-4-methyl-thiophen (LX).

Dehydrierung analog IV:

18 g (0,061 Mol) LIX werden mit 15 g (0,061 Mol) Chloranil in 200 ml Xylol etwa 3 Stunden auf 150° erhitzt.

Der nach dem Aufarbeiten erhaltene kristalline Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man feine, hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 175° erhält.
Ausbeute: 12 g (66 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$ (292,32)

4,296 mg Subst. 8,415 mg CO_2 1,577 mg H_2O
3,410 mg Subst. 0,283 ccm N_2 bei 28°/741 mm

Ber.:	C	53,41	H	4,14	N 9,59
Gef.:		53,46		4,10	9,18

2-Carboxy-3-(4'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXI).

9 g (0,03 Mol) LX werden in 400 ml 2n-NaOH so lange zum Sieden erhitzt, bis sich alles gelöst hat (etwa 2-3 Stunden). Zum Erkalten der Lösung gibt man etwa 500 g gestoßenes Eis hinzu und säuert tropfenweisen unter kräftigem Rühren mit verdünnter Salzsäure an. der hellbraune, flockige Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Aus Methanol erhält man gelbe, körnige Kristalle, die bei 160-62° unter Decarboxylieren schmelzen.
Ausbeute: 6 g (70 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$ (278,29)

4,218 mg Subst. 7,953 mg CO_2 1,412 mg H_2O

Ber.:	C	51,79	H	3,65
Gef.:		51,56		3,74

3-Methyl-7-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXII).

2,8 g (10 mMol) LXI werden mit 30 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Man erhitzt die rot-braune Lösung 10 Minuten auf 50° und steigert im Verlauf von weiteren 10 Minuten die Temperatur auf 100°. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in Eiswasser und läßt 2 Stunden stehen. Den ausgefallenen flockigen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mehrmals mit Eiswasser und kaltem Methanol. Aus Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd erhält man feine, gelbe, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche feine Nadeln vom Schmp. über 300°.
Ausbeute: 1,2 g (47 % d. Th.)

$C_{12}H_8O_3N_2S$ (260,28)

4,951 mg Subst. 10,010 mg CO_2 1,429 mg H_2O

Ber.:	C	55,35	H	3,10
Gef.:		55,18		3,23

2-Carbomethoxy-3-(2'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LXIII).

13,5 g (0,075 Mol) o-Nitranilin-hydrochlorid und 13 g (0,075 Mol) XXIX werden in 200 ml Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den dunkelroten Rückstand aus Methanol oder Cyclohexan um. Man erhält rote, feinkristalline Nadeln, die keinen festen Schmelzpunkt aufweisen.
Ausbeute: 19 g (86 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}O_4N_2S$ (294,33)

4,690 mg Subst. 9,065 mg CO_2 1,873 mg H_2O

Ber.:	C	53,05	H	4,80
Gef.:		52,65		4,47

2-Carbomethoxy-3-(2'-nitranilino)-4-methyl-thiophen (LXIV).

Dehydrierung analog IV:

19 g (0,065 Mol) LXIII werden mit 16 g (0,065 Mol) Chloranil in 150 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rote kristalline Rückstand war durch Umkristallisieren nicht völlig analysenrein zu erhalten und wurde deshalb als Rohprodukt weiterverarbeitet.
Ausbeute: 15 g Rohprodukt (79 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$ (292,32)

2-Carboxy-3-(2'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXV).

Durch Verseifen von 14 g (0,048 Mol) LXIV mit 250 ml verdünnter Natronlauge und anschließendem Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure erhält man einen flockigen gelben Niederschlag, der ebenfalls nicht durch Umkristallisieren analysenrein zu erhalten war. Die aus Methanol erhaltenen farblosen Nadeln zeigten einen großen Erweichungsbereich mit gleichzeitigem Decarboxylieren. Die Säure wurde sofort weiterverarbeitet.
Ausbeute: 7 g (53 % d. Th.) Rohprodukt

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$ (278,29)

3-Methyl-5-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXVI).

2,8 g (10 mMol) LXV werden mit 30 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die gelb-rote Lösung anschließend 30 Minuten am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser und saugt den ausgefallenen rotbraunen Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser und Methanol erhält man beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid, gelbe, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Nadeln vom Schmp. über 300°.
Ausbeute: 530 mg (22 % d. Th.)

$C_{12}H_8O_3N_2S$ (260,28)

3,951 mg Subst. 8,081 mg CO_2 1,084 mg H_2O

Ber.:	C	55,35	H	3,10
Gef.:		55,72		3,00

2-Carbomethoxy-3-(3'-nitranilino)-4-methyl-4,5-dihydrothiophen (LXVII).

13,5 g (0,075 Mol) m-Nitranilin-hydrochlorid und 13 g (0,075 Mol) XXIX werden in 175 ml Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man ab und zieht den Alkohol im Vakuum ab. Der rote, ölige Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man rote rechteckige Kristalle vom Schmp. 85° erhält.
Ausbeute: 18,5 g (82 % d. Th.)

$C_{13}H_{14}O_4N_2S$ (294,33)

4,776 mg Subst. 9,290 mg CO_2 1,982 mg H_2O
3,957 mg Subst. 0,337 ccm N_2 bei 26°/741 mm

Ber.:	C	53,05	H	4,80	N	9,52
Gef.:		53,09		4,64		9,48

2-Carbomethoxy-3-(3'-nitranilino)-4-methyl-thiophen (LXVIII).

Dehydrierung analog IV:

18 g (0,062 Mol) LXVII werden mit 15,5 g (0,062 Mol) Chloranil in 200 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene rote, ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Methanol. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man gelbe, durchscheinende Blättchen vom Schmp. 136°.
Ausbeute: 13,5 g (75 % d. Th.)

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$ (292,32)

4,204 mg Subst. 8,227 mg CO_2 1,450 mg H_2O

Ber.:	C	53,41	H	4,14
Gef.:		53,41		4,06

2-Carboxy-3-(3'-nitranilino)-4-methylthiophen (LXIX).

12 g (0,04 Mol) LXVIII werden in 250 ml 4n-Natronlauge etwa 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert noch heiß ab, kühlt durch Zugabe von viel gestoßenem Eis und säuert tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure an. Der dabei ausgefallene gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Aus Äthanol erhält man ein gelbes Kristallpulver, welches bei 165-8° unter Decarboxylieren schmilzt.
Ausbeute: 7,2 g (64 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$ (278,29)

4,867 mg Subst. 9,228 mg CO_2 1,530 mg H_2O

Ber.:	C	51,79	H	3,65
Gef.:		51,75		3,51

3-Methyl-6-nitro-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXX).

2,8 g (10 mMol) LXIX werden mit 30 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die dunkelgelbe Lösung 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend gießt man in Eiswasser und läßt etwa 3 Stunden stehen. Den abfiltrierten flockigen, braunen Niederschlag kristallisiert man aus Dimethylformamid um, wobei man farblose, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Nadeln vom Schmp. über 300° erhält.
Ausbeute: 950 mg (35 % d. Th.)

$C_{12}H_8O_3N_2S$ (260,28)

4,516 mg Subst. 9,146 mg CO_2 1,218 mg H_2O

Ber.:	C	55,35	H	3,10
Gef.:		55,27		3,01

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-4,5-dihydrothiophen (LXXI).

19 g (0,1 Mol) Anthranilsäuremethylester-hydrochlorid und 16 g (0,1 Mol) 2-Carbomethoxy-3-amino-4,5-dihydrothiophen[18] werden in 200 ml Isopropanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein gelbes, zähes Öl hinterbleibt. Durch Aufnehmen in Methanol und Abkühlen in Aceton/Trockeneis erhält man feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 78°.
Ausbeute: 24,5 g (82 % d. Th.)

$C_{14}H_{15}O_4SN$ (293,34)

3,968 mg Subst. 8,349 mg CO_2 1,885 mg H_2O

Ber.:	C	57,32	H	5,16
Gef.:		57,42		5,31

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-anilino)-thiophen (LXXII).

Dehydrierung analog IV:

14,7 g (0,05 Mol) Rohprodukt LXXI werden mit 12,5 g (0,05 Mol) Chloranil in 150 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene kristalline Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Stäbchen vom Schmp. 88° erhält. Ausbeute: 9 g (61 % d. Th.)

$C_{14}H_{13}O_4SN$ (291,33)

4,592 mg Subst. 9,690 mg CO_2 1,757 mg H_2O

Ber.:	C	57,72	H	4,50
Gef.:		57,59		4,28

2-Carboxy-3-(2'-carboxy-anilino)-thiophen (LXXIII).

Zur Verseifung werden 7,3 g (0,025 Mol) LXXII in etwa 30-50 ml siedendem Methanol gelöst, mit 4 g KOH-Plätzchen versetzt und 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgefallene Na-Salz der Dicarbonsäure ab und löst es in viel warmen Wasser. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt LXXIII als gelber flockiger Niederschlag aus. Aus Methanol oder Äthanol erhält man ein farbloses Kristallpulver welches bei 210° unter Decarboxylieren schmilzt.

Ausbeute: 4,6 g (70 % d. Th.)

$C_{12}H_9O_4SN$ (263,28)

4,705 mg Subst. 9,250 mg CO_2 1,434 mg H_2O

Ber.:	C	54,74	H	3,45	
Gef.:		54,91		3,50	

2-Carboxy-4H-thieno(3,2-b)chinolon-(9) (LXXIV).

2,6 g (10 mMol) LXXIII werden in 30 g Polyphosphorsäure etwa 2-3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion gießt man auf gestoßenes Eis, wobei ein rotes harziges Öl ausfällt, welches in 2n-Natronlauge gelöst wird. Die Lösung wird von den geringen Verunreinigungen abfiltriert und unter starker Kühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausfallende braune, flockige Niederschlag wird abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Die grobkörnigen gelben Kristalle schmelzen über 300°.
Ausbeute: 1,4 g (57 % d. Th.)

$C_{12}H_7O_3SN$ (245,26)

7,630 mg Subst. 7,440 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	58,76	H	2,88	S	13,07
Gef.:		58,81		3,24		13,39

2-Carbomethoxy-3-(2'-carbomethoxy-3'-thienylamin)-4,5-dihydrothiophen (LXXV).

16,5 g (0,085 Mol) 2-Carbomethoxy-3-aminothiophenhydrochlorid[19] und 13,5 g (0,085 Mol) 2-Carbomethoxy-

3-amino-4,5-dihydrothiophen[18] werden 5 Stunden in 125 ml Isopropanol am Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Ammoniumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes harziges Öl. Dieses kann durch Aufnehmen in Methanol und anschließendem Abkühlen in Aceton/Trockeneis in Form feiner Prismen, aber nicht analysenrein erhalten werden.
Ausbeute: 22,5 g Rohprodukt (86,5 % d. Th.)

$C_{12}H_{13}O_4S_2N$ (299,37)

2,2'-Dicarbomethoxy-3,3'-dithienylamin (LXXVI).

Dehydrierung analog IV:

21 g (0,07 Mol) LXXV werden mit 17 g (0,07 Mol) Chloranil in 200 ml Xylol etwa 3-4 Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Aufarbeiten erhaltene kristalline Rückstand wird aus Methanol, unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert, wobei man ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 113° erhält.
Ausbeute: 12 g (57,5 % d. Th.)

$C_{12}H_{11}O_4S_2N$ (297,36)

4,068 mg Subst. 7,192 mg CO_2 1,338 mg H_2O

Ber.:	C	48,47	H	3,73
Gef.:		48,25		3,68

2-Carbomethoxy-2'-carboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVII).

9 g (0,03 Mol) LXXVI werden in 50 ml siedendem Methanol gelöst und mit 5 g festem KOH versetzt, wobei inner-

halb weniger Minuten ein fester Niederschlag ausfällt (siehe LXXVIII). Man filtriert noch heiß ab und versetzt das Filtrat unter starker Kühlung langsam mit verdünnter Salzsäure. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält feine farblose Nadeln vom Schmp. 164–168°.
Ausbeute: 1,3 g (15 % d. Th.)

$C_{11}H_9O_4S_2N$ (283,34)

4,844 mg Subst. 8,299 mg CO_2 1,382 mg H_2O
3,403 mg Subst. 5,490 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	46,63	H	3,16	S	22,60
Gef.:		46,76		3,19		22,15

2,2'-Dicarboxy-3,3'-dithienylamin (LXXVIII).

Der oben erhaltene Rückstand (siehe LXXVII) wird in viel warmen Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit verdünnter eisgekühlter Salzsäure schwach angesäuert. Der ausfallende graue, flockige Niederschlag war durch Umkristallisieren nicht zu reinigen. Durch Umfällen aus verdünnter Natronlauge mit verdünnter Salzsäure konnte die Verbindung nahezu analysenrein erhalten werden, wobei sie aber keinen festen Schmelzpunkt zeigte.
Ausbeute: 3 g (35 % d. Th.)

$C_{10}H_7O_4S_2N$ (269,31)

10,160 mg Subst. 17,190 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	44,58	H	2,62	S	23,81
Gef.:		45,32		2,91		23,24

5-Carbomethoxy-4H-dithieno(3,2-b:3',4'-e)pyridon-(8) (LXXIX).

1,1 g (4 mMol) LXXVII werden mit 20 g Polyphosphorsäure etwa 3 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Man gießt nach dem Abkühlen in Eiswasser und läßt etwa 3 Stunden stehen. Den ausgefallenen Niederschlag kristallisiert man aus Äthanol um und erhält ein nahezu farbloses Kristallpulver welches sich bei 280° zersetzt.
Ausbeute: 210 mg (22 % d. Th.)

$C_{11}H_7O_3S_2N$ (265,32)

4,578 mg Subst. 8,328 mg CO_2 1,201 mg H_2O
3,605 mg Subst. 6,300 mg $BaSO_4$

Ber.:	C	49,79	H	2,66	S	24,17
Gef.:		49,65		2,93		24,10

Thiophanon-(3)carbonsäure-(2)-anilid (LXXX).

16 g (0,1 Mol) 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3)[17] und 9 g (0,1 Mol) Anilin werden rasch erhitzt und etwa 5 Minuten auf 190° gehalten. Die Reaktionsmasse färbt sich dabei von hellgelb nach dunkelgelb. Man kühlt sofort ab und gießt in 100 ml 0,1n-Natronlauge. Anschliessend wird eine Stunde gerührt und die gelbe Lauge von dem sich zusammenballenden Bodensatz abdekantiert (siehe LXXXI). Der langsam erstarrende Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält lange, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 78°.
Ausbeute: 13,7 g (62 % d. Th.)

$C_{11}H_{11}O_2SN$ (221,28)

4,735 mg Subst. 10,292 mg CO_2 2,153 mg H_2O
3,284 mg Subst. 0,176 ccm N_2 bei 26°/741 mm

Ber.:	C	59,71	H	5,02	N 6,34
Gef.:		59,42		5,08	5,96

2-Carbomethoxy-3-anilino-4,5-dihydrothiophen (LXXXI).

a)
Die abdekantierte Natronlauge (siehe LXXX) wird unter kräftigem Rühren mit Eisessig angesäuert. Der dabei ausfallende harzige Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 104°.
Ausbeute: 1,2 g (5 % d. Th.)

$C_{12}H_{13}O_2NS$ (235,31)

4,316 mg Subst. 9,678 mg CO_2 2,138 mg H_2O

Ber.:	C	61,25	H	5,58
Gef.:		61,20		5,54

b)
Aus 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3)[17] und Anilin:

1,6 g (10 mMol) 2-Carbomethoxy-thiophanon-(3) und 1 g (11 mMol) Anilin werden wie im ersten Teil der Arbeit, zusammen mit 2 Tropfen Eisessig, 3 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert man aus Methanol um, wobei man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 104° erhält.
Ausbeute: 1,9 g (81 % d. Th.)

$C_{12}H_{13}O\,NS$ (235,31)

4,016 mg Subst. 0,215 ccm N_2 bei 28°/741 mm

Ber.: N 5,96
Gef.: 5,89

3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-anilid (LXXXII).

2,2 g (10 mMol) LXXX werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und eine Lösung von 1,6 g (10 mMol) Brom in 20 ml Methylenchlorid langsam zugetropft. Während der exothermen Reaktion entwickelt sich gasförmiger Bromwasserstoff, wobei das Hydrobromid des LXXXII in Form eines schmutzig-braunen Niederschlages ausfällt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert das Hydrobromid ab und löst in methanolischer Kalilauge. Nach dem Abfiltrieren von den geringen Verunreinigungen säuert man vorsichtig mit Eisessig an, wobei ein hellbrauner, flockiger Niederschlag ausfällt. Aus Methanol umkristallisiert, erhält man farblose Nadeln welche bei 204° schmelzen.
Ausbeute: 1 g (45 % d. Th.)

$C_{11}H_9O_2SN$ (219,27)

4,151 mg Subst. 9,159 mg CO_2 1,549 mg H_2O
10,100 mg Subst. 10,670 mg $BaSO_4$

Ber.: C 60,25 H 4,14 S 14,62
Gef.: 60,21 4,18 14,51

Literaturverzeichnis

1) H. HENECKA Die Chemie der ß-Dicarbonyl-verbindungen (1955)

2) S. COFFEY, J.K. THOMSON und F.J. WILSON J. Chem. Soc. 1936, 856 (London)

3) H. SCHÄDLER Dissertation, Univ. Erlangen (1960)

4) U. TERGAU Dissertation, Univ. Erlangen (1962)

5) C. PFIZER J. Am. Chem. Soc. 79, 1258 (1957)

6) L. EHMANN und K. MIESCHER Helv. Chim. Acta 30, 413 (1947)

7) J. KOO J. Am. Chem. Soc. 75, 1891 (1953)

8) E. CAMPAIGNE und J.R. LEAL J. Am. Chem. Soc. 76, 1272 (1954)

9) W. STEINKOPF und H. SCHMITT Ann. 533, 265 (1938)

10) F. THOMA Dissertation, Univ. Erlangen (1957)

11) A. ALBERT und B. RITCHIE J. Chem. Soc. 1943, 458 (London)

12) HOUBEN-WEYL Methoden der Organischen Chemie Band XI/1 (Stickstoff)

13) E. HOLZMANN Chem. Ber. 21, 2064 (1888)

14) K. KORGER Chem. Ber. 96, 27 (1963)

15) F. ULLMANN Ann. 355, 351 (1907)

16) R. RIPPEL Dissertation, Univ. Erlangen (1965)

17) R.B. WOODWARD und R.H. EASTMAN J. Am. Chem. Soc. 68, 229 (1946)

18) R. RIPPEL Dissertation, Univ. Erlangen (1965)

19) H. MECKL Dissertation, Univ. Erlangen (1965)

20) R.J. BROWN, F.W.S. CARVER und B.L. HOLLINGSWORTH J. Chem. Soc. 1961, 4295 (London)

21) R. RIPPEL Diplomarbeit, Univ. Erlangen (1961)

22) F. WIEJA Diplomarbeit, Univ. Erlangen (1957)

23) W. THEILHEIMER Synthetic methods of organic chemistry 9, 939 (1955)

Lebenslauf

Am 3. Februar 1938 wurde ich als Sohn des Bauingenieurs Lorenz Pöhlmann und seiner Ehefrau Walpurga, geb. Pirner, in Bamberg/Ofr. geboren.

1944 trat ich in die Volksschule in Bad Tölz ein. Nach weiteren Schulbesuchen in Marktleuthen/Fichtelgebirge und Hof/Saale besuchte ich in letzterer die Oberrealschule. Das Reifezeugnis erhielt ich im Juli 1957 an der Wölckernoberrealschule in Nürnberg.

Im Wintersemester 1957/58 begann ich an der Universität Erlangen/Nürnberg mit dem Studium der Chemie. Dort legte ich im Dezember 1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1962 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Das Diplomzeugnis erhielt ich im Juli 1963.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –